Série A, N° 3873
N° d'ordre : 4724

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES LE GUILLANTON

1re *THÈSE.* — UTILISATION DE LA CYCLOPENTYLIDÈNE-2 CYCLOPENTANONE A LA PRÉPARATION DE DÉRIVÉS DÉCAHYDRO *AS*-INDACÉNIQUES ET HÉXAHYDRO *AS*-INDACÉNIQUES.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1962 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST *Président.*

NORMANT, SOUCHAY } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1962

Série A, N° 3873
N° d'ordre : 4724

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES LE GUILLANTON

1re *THÈSE.* — UTILISATION DE LA CYCLOPENTYLIDÈNE-2 CYCLOPENTANONE A LA PRÉPARATION DE DÉRIVÉS DÉCAHYDRO *AS*-INDACÉNIQUES ET HÉXAHYDRO *AS*-INDACÉNIQUES.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1962 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST *Président.*

NORMANT, SOUCHAY } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie Générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC.....	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique Générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie Macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J. P. MATHIEU	T	Physique (Optique).
COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BENARD	T	Chimie Minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ.....	T	Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie Végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON.....	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLIERS.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET.....	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes Énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théoriques des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL.....	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.....	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT.....	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristollagraphie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC.....	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physicochimique.
VILLE.....	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE.....	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générale (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.

Lucas G.	T	Géologie.
Allard	T	Chimie physique.
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes Énergies (Orsay).
Bricart	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie.
Friedel	T	Physique des Solides (Orsay).
M. Julia		Études des Moléculaires naturelles complexes.
Lender	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physicochimie des radioéléments.
Mlle Quintin	T	Électrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemee	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.) (Orsay)
Guérin	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
Chatelet M		Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.) (Orsay).
Michel L		Physiques théoriques des Hautes Énergies (Orsay).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Électronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme Couture	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
Ellenberger	T	Géologie appliquée.
Franc		Biologie animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Physiologie générale.
Acher		Chimie biologique (Orsay).
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont		Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont	T	Géophysique Ionosphère.
Bourreau		Botanique.
Curie D		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des Probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat	T	Mécan. analytique et mécan. céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie physique et Géologie dynamique.
Comolet	T	Mécanique des fluides.
Coraboeuf		Physiologie animale.
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale (P.C.B.).
Jullien J.		Chimie (P.C.B.).
Malgrange	T	Technique Mathématique de la Physique.
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre		Physique ENS. (Orsay).

Secrétaire général..... R. Poullain.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Avant d'entreprendre l'exposé de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mgr Riobé, Maître de recherches au C.N.R.S., qui a bien voulu m'accepter dans les laboratoires de chimie de la Faculté Libre des Sciences d'Angers et qui n'a pas cessé de me prodiguer de nombreux conseils tout au long de la préparation de cette thèse.

Ces recherches ont été effectuées sous la direction de M. Lamant, Chargé de recherches au C.N.R.S. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer mes plus sincères remerciements pour la formation chimique qu'il m'a permis d'acquérir et pour la richesse de son expérience qu'il m'a fait partager.

Je prie M. le Professeur Paul, Directeur Scientifique de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, de croire à toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour les matières premières gracieusement offertes qui en ont permis la réalisation.

Que M. le Professeur Prévost qui m'a toujours réservé un accueil extrêmement bienveillant et m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, soit assuré de ma vive gratitude.

J'ai été très touché des marques de sympathie que m'a témoigné M. le Professeur Normant, et je lui en exprime ma reconnaissance.

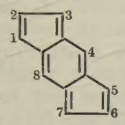
Mes remerciements vont aussi à M. le Professeur Souchay qui a accepté de siéger dans le jury et à M. le Professeur Glacet qui a parrainé mes recherches auprès du C.N.R.S.

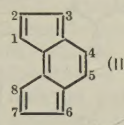
Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions, et la Société Rhône-Poulenc qui m'a alloué une bourse au début de mes recherches.

Puissent enfin tous mes camarades de laboratoire trouver ici l'expression de ma sincère amitié.

INTRODUCTION

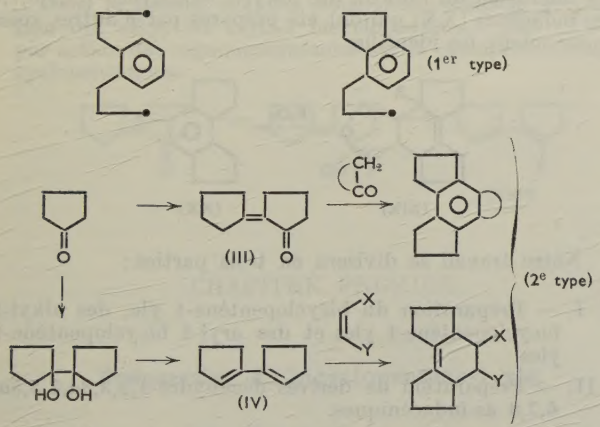
Deux indacènes peuvent théoriquement exister : le symétrique (I) (sym) et l'assymétrique (II) (as); ces deux carbures n'ont fait l'objet que de calculs d'orbitales moléculaires (1), (2), par contre quelques dérivés hydrogénés sont connus.


(I)

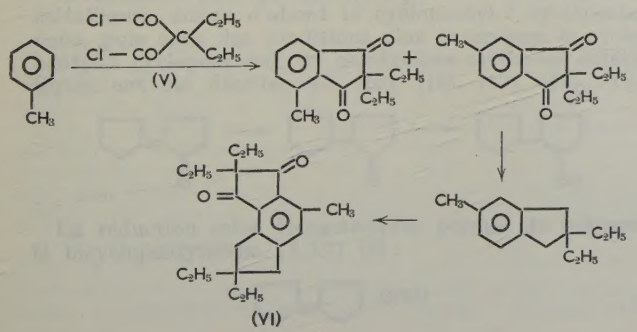

(II)

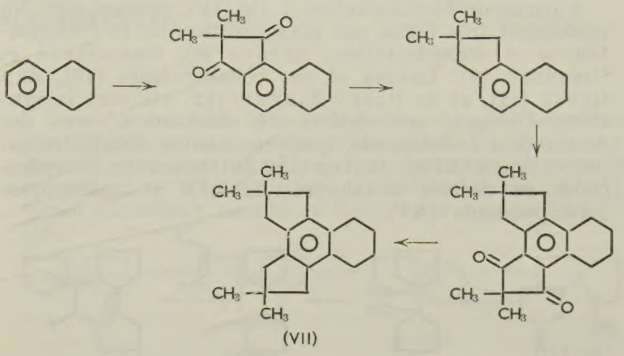
Au cours de ce présent travail nous bornerons notre étude aux dérivés as-indacèniques du type II.

Les voies d'accès aux dérivés as-indacèniques reposent soit sur la cyclisation intramoléculaire de composés benzèniques ou indèniques (1er type), soit sur la transformation de la cyclopentanone et de ses dérivés : cyclopentylidène-2 cyclopentanone (III) et bicyclopentène-1 yle (IV) (2e type) :

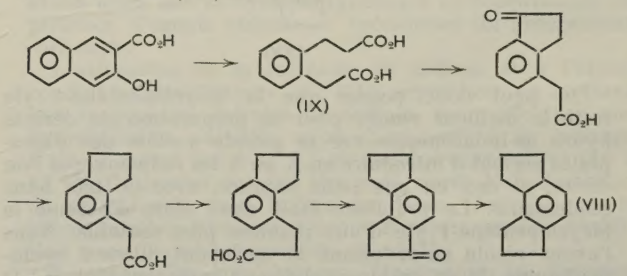


Selon le premier type, par de longues condensations entre le dichlorure de l'acide diéthyl-2,2 malonique (V) et le toluène ou le tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène, Fleisher (3) a préparé le tétraéthyl-2,2,7,7 dioxo-1,3 méthyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (VI) et le tétraméthyl-2,2,7,7 tétraméthylène-4.5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (VII) suivant les réactions :



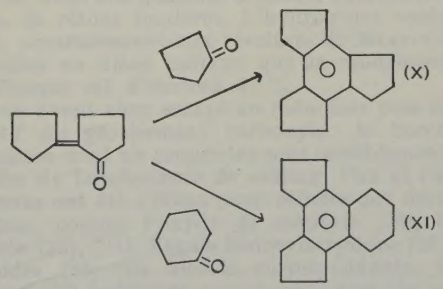

(VII)

Tout récemment Rapoport et Smolinsky (4) ont décrit une méthode de préparation de l'hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (VIII) à partir de l'acide (*o*-éthyloïque) β-phénylpropionique (IX) :



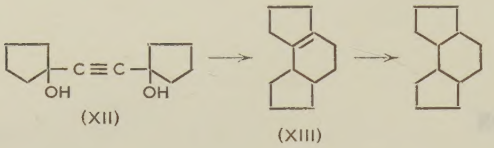
Ces méthodes sont évidemment très longues et les rendements en carbures extrêmement faibles; d'autre part, la structure finale est imposée par la configuration du produit de départ, limitant ainsi le choix des substituants.

Selon le deuxième type Wallach (5), en 1897, prépare le triméthylène-4.5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (X) par crotonisation de la cyclopentanone en présence d'acide chlorhydrique. Mayer (6) a confirmé ce résultat dans une étude récente, en condensant en milieu acide, la cyclopentanone et la cyclopentylidène-2 cyclopentanone (III). L'utilisation de la cyclohexanone dans la même réaction lui permet d'isoler le tétraméthylène-4.5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XI).



L'action du dimagnésien de l'acétylène sur la cyclopentanone fournit un diol (XII) que Pinkney et Marvel (7)

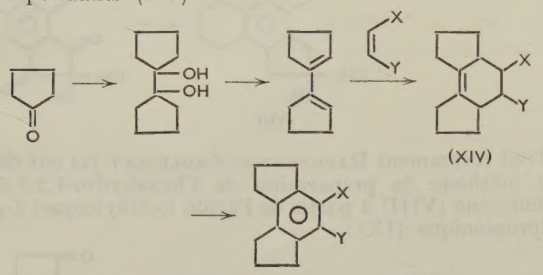
cyclisent en décahydro-1,2,3,4,5,5*a*,6,7,8,8*a* as-indacène (XIII) :



(XII) (XIII)

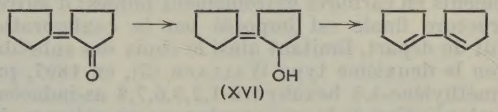
Ces méthodes assez particulières sont limitées à la préparation de quelques carbures, et elles ne permettent pas de préparer de nombreux dérivés.

A partir du bicyclopentène-1 yle (IV), préparé avec un rendement très faible par pinacolisation de la cyclopentanone et déshydratation, Arnold (8), Greidinger et Ginsburg (9), Levina et ses collaborateurs (10), Sen Gupta (11), et de Barry-Barnett (12) utilisant la synthèse diènique, ont obtenu très facilement, avec des rendements satisfaisants, quelques dérivés décahydro as-indacèniques (XIV), dont certains ont été ensuite déshydrogénés en dérivés hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacèniques correspondants (XV) :



(XIV) (XV)

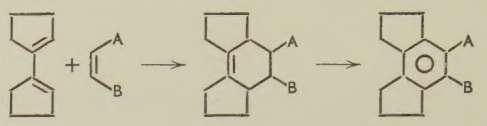
On peut donc penser que le bicyclopentène-1 yle reste le meilleur réactif pour la préparation de dérivés hydro as-indacèniques car la grande variété des diènophiles permet d'introduire en X ou Y les radicaux que l'on désire, et ceci en une seule réaction avec de très bons rendements. Le problème était donc alors d'obtenir le bicyclopentène-1 yle d'une manière plus rentable. Nous l'avons résolu en réduisant la cyclopentylidène-2 cyclopentanone (*) en cyclopentylidène-2 cyclopentanol (XVI) qui est ensuite déshydraté :



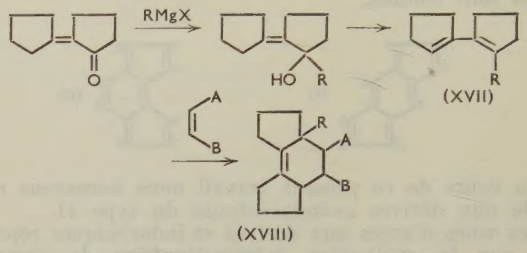
(XVI)

(*) La cyclopentylidène-2 cyclopentanone nous a été aimablement fournie par la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.

Nous avons alors condensé le bicyclopentène-1 yle avec divers diènophiles : anhydride maléique, maléate d'éthyle, acroléine, acrylonitrile, acrylate d'éthyle, alcool allylique, styrolène..., en vue d'obtenir, après déshydrogénation par le soufre, un grand nombre de produits hexahydro as-indacèniques à substituants variés :

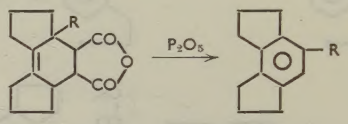


D'autre part nous avons étendu cette synthèse diènique à quelques homologues du bicyclopentène-1 yle (XVII) obtenus par action des organomagnésiens sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone :



(XVII) (XVIII)

La déshydrogénation des produits XVIII n'est alors plus possible, mais dans le cas où le philodiène est l'anhydride maléique, l'action de l'anhydride phosphorique sur les produits d'addition (XIX) donne, après décarbonylation et migration du radical, des alkyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacènes (XX) qui ont été préparés par d'autres voies pour mieux les identifier :



(XIX) (XX)

Notre travail se divisera en trois parties :

I. — Préparation du bicyclopentène-1 yle, des alkyl-2 bicyclopentène-1 yles et des aryl-2 bicyclopentène-1 yles.

II. — Préparation de dérivés décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*, 6,7,8 as-indacèniques.

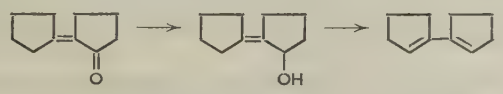
III. — Préparation de dérivés hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacèniques.

PREMIÈRE PARTIE

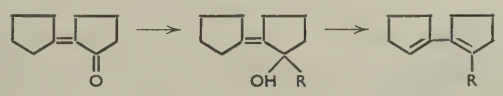
PRÉPARATION DU BICYCLOPENTÈNE-1 YLE, DES ALKYL-2 BICYCLOPENTÈNE-1 YLES ET DES ARYL-2 BICYCLOPENTÈNE-1 YLES

Cette étude comprendra deux chapitres.

Au cours du premier chapitre nous montrerons comment par réduction de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone et déshydratation de l'alcool α-éthylénique ainsi formé, il est possible d'obtenir le bicyclopentène-1 yle avec un rendement très supérieur à celui indiqué par de Barry-Barnett (12) qui avait lui-même amélioré une technique plus ancienne (13). Notre rendement a été de 45 %, à partir de la cyclopentanone, au lieu de 20 % dans les meilleures conditions (9), (14).



Dans le second chapitre nous indiquerons la préparation des alkyl (et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles (XVII) par action des organomagnésiens sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone.



(XVII)

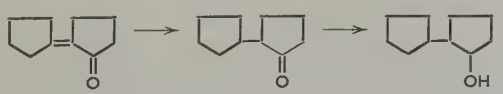
CHAPITRE PREMIER

Préparation du bicyclopentène-1 yle.

A. — ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE LA CYCLOPENTYLIDÈNE-2 CYCLOPENTANONE EN CYCLOPENTILYDENE-2 CYCLOPENTANOL.

L'hydrogénation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone a fait l'objet de nombreux travaux.

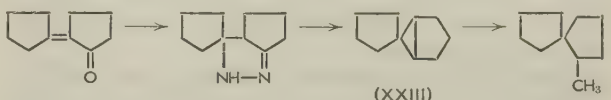
L'utilisation de l'hydrogène, en présence de catalyseurs métalliques, donne d'abord la cyclopentyl-2 cyclopentanone, puis dans des conditions plus énergiques le cyclopentyl-2 cyclopentanol; de nombreuses méthodes catalytiques ont été décrites (6), (15), (16), (17), (18), (19).



La réduction selon Clemmensen, permet de préparer le bicyclopentylidène (XXI) (6) :

(XXI)

La réduction selon Wolff-Kishner est assez complexe, car l'hydrazone se cyclise en triméthylène-3,4 tétraméthylène-5.5 pyrazoline (XXII) qui se décompose en présence de platine en tétraméthylène-1,1 bicyclohexane (XXIII) lequel s'isomérise ensuite en méthyl-spirononane (XXIV) (20) :



(XXII) (XXIII) (XXIV)

Nous avons laissé délibérément de côté ces méthodes, car seule la réduction du carbonyle en hydroxyle avec conservation de la double liaison, nous intéresse. Nous avons alors mis la cyclopentylidène-2 cyclopentanone en présence d'agents réducteurs spécifiques du groupement carbonyle.

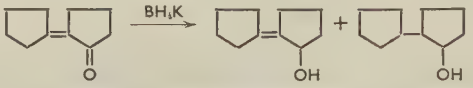
L'utilisation de la méthode au sodium et à l'alcool conduit à l'alcool saturé (20) (21); cependant, ne mettant que la quantité calculée de sodium, pour effectuer une hydrogénation partielle, nous aboutissons à un mélange d'alcool saturé (40 à 45 %) et d'alcool éthylénique (10 à 15 %). Ce dernier ne peut être isolé; après déshydratation de ce mélange, nous isolons un diène, identifié avec le bicyclopentène-1 yle car il donne le même produit d'addition avec la *p*-benzoquinone (9), (12).

La réduction par échange fonctionnel en présence d'isopropylate d'aluminium entre la cyclopentylidène-2 cyclopentanone et l'alcool isopropylique, suivant la technique de Meerwein-Ponndorf, donne l'alcool éthylénique avec un rendement du même ordre (15 à 20 %).

Opérant avec l'hydrure de lithium-aluminium, Mleziva (17) a pensé que le liquide résultant de cette réduction, était le cyclopentylidène-2 cyclopentanol, mais, à notre avis, ce serait plutôt un mélange d'alcool saturé et d'alcool éthylénique car nous avons montré que ce dernier se présente sous forme cristalline (22). En effectuant quelques essais, nous constatons qu'en utilisant la quantité calculée d'hydrure (M/4 par mole de cétone) il reste environ 50 % de cyclopentylidène-2 cyclopentanone non réduite; avec une quantité double d'hydrure il reste encore 20 % de cétone inaltérée. L'hydrogénat cristallise lentement, contrairement aux résultats de Mleziva; la déshydratation en diène indique que le rendement en alcool éthylénique est d'environ 45 %.

Nous avons alors essayé un réducteur plus doux et plus sélectif du groupement carbonyle : le borohydrure de potassium dont les propriétés sont sensiblement identiques à celles du borohydrure de sodium; l'un et l'autre de ces hydrures ont été utilisés pour réduire des dérivés α-éthyléniques, comme l'oxyde de mésityle (23), la crotonaldéhyde (23), (24), l'acide benzoylacrylique (25) et certains stéroïdes (26), en alcools correspondants. Chaikin et Brown (23) indiquent que la réduction du carbonyle se fait par l'intermédiaire d'un dérivé borique plus ou moins stable qu'il faut détruire par la soude.

Au cours de la réduction de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone nous avons fait plusieurs constatations. D'abord nous avons remarqué que le traitement à la soude était inutile, ce qui laisserait supposer que l'intermédiaire borique ne se formerait pas. Ensuite, fait plus important, nous avons noté une réduction partielle de la double liaison avec formation de cyclopentyl-2 cyclopentanol :



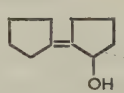
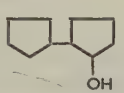
Si le borohydrure n'est pas en quantité suffisante, on isole toujours le mélange alcool saturé-alcool éthylénique à côté de cétone inaltérée, ce qui indique que les deux réactions sont simultanées. Pour que la cyclopentylidène-2 cyclopentanone soit totalement réduite, il faut utiliser une excès de 20 % de BH_4K.

Le cyclopentyl-2 cyclopentanol a été identifié par ses constantes physiques, sa déshydratation en cyclopentyl-1 cyclopentène, son acétate et son oxydation en cyclopentyl-2 cyclopentanone. Le point de fusion de sa phényluréthane permet d'affirmer que la forme *trans* prédomine (60 %), grâce à l'étude faite par Huckel (16) sur les points de fusion des mélanges des phényluréthanes des formes *cis* et *trans* de cet alcool.

Le seul dérivé du cyclopentylidène-2 cyclopentanol que nous ayions pu préparer est le dérivé méthoxylé; l'emploi de l'isocyanate de phényle, du chlorure d'acétyle ou du dihydropyrane en présence d'acide chlorhydrique provoque la déshydratation de l'alcool.

Dans le tableau I nous résumons les rendements des diverses réductions effectuées sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone.

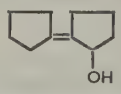
TABLEAU I

Agent réducteur		
$Na + C_2H_5OH$	10-15 %	40 %
Isopropylate d'aluminium	15-20 %	
$LiAlH_4$: 1 équivalent	25 %	
2 équivalents	45 %	
BH_4K : 1 équivalent + 20 % .	65-70 %	20 %

La comparaison de ces rendements montre l'intérêt de la réduction par BH_4K. Au cours de notre travail nous avons donc utilisé cette méthode pour préparer le cyclopentylidène-2 cyclopentanol, méthode qui, en outre, présente l'avantage d'une grande simplicité de manipulation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Cyclopentylidène-2 cyclopentanol ($C_{10}H_{16}O$).



a) *Réduction de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone par* BH_4K.

Dans un ballon de 1 l, muni d'un réfrigérant, on place 150 g (M) de cyclopentylidène-2 cyclopentanone (*), 350 cm³ d'alcool éthylique, 20 g de BH_4K et 100 cm³ d'eau. On amorce la réaction en chauffant au bain-marie vers 70°, puis on la modère en refroidissant. La réaction est achevée par ébullition pendant 2 h. Il se forme deux couches; on distille 350 cm³ d'azéotrope eau-éthanol, jusqu'à ce que le thermomètre indique 85°, laisse refroidir, décante la couche supérieure et extrait la couche aqueuse par 350 cm³ d'éther (5 × 70 cm³). Les extraits éthérés sont joints à la couche organique et séchés sur carbonate de potassium. Après distillation de l'éther et élimination des dernières traces d'humidité par voie azéotropique (benzène), on recueille, par distillation sous pression réduite, 145 g d'un mélange de cyclopentylidène-2 cyclopentanol et de cyclopentyl-2 cyclopentanol bouillant à 122-125° sous 17 mm et fondant entre 40 et 50° (Rdt = 95 %).

Par essorage sur plaque poreuse l'alcool saturé est partiellement absorbé et le point de fusion porté à 53-54°.

Analyse: Calc. % : C 78,95 H 10,53
Tr. : 77,5 10,65.

L'alcool éthylénique est peu stable et évolue vers une forme liquide au bout de quelques jours.

b) *Réduction de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone par* $LiAlH_4$.

A partir du résultat d'une précédente réduction avec un équivalent d'hydrure, où seulement 40 % de cétone ont été réduits, on recommence l'opération en utilisant 37,5 g (M/4) de cyclopentylidène-2 cyclopentanone et 5,4 g (M/8 + 15 %) d'hydrure de lithium-aluminium; la réaction est assez vive. On détruit le complexe aluminique par 100 cm³ d'une solution sulfurique à 10 %, décante la couche éthérée et extrait la couche aqueuse à l'éther; les solutions éthérées sont réunies et séchées sur CO_3K_2. Après élimination du solvant on recueille une fraction de 30,6 g, Eb_{15} = 118-120°.

Après plusieurs jours cette fraction cristallise : F = 50°.

La déshydratation par l'acide sulfurique à 40 % permet d'obtenir 14,3 g de bicyclopentène-1 yle (Rdt = 43 %) à côté d'une fraction de 12 g, Eb_{17} = 127-134° contenant encore de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone.

c) *Réduction de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone par échange fonctionnel (technique de* Meerwein-Ponndorf).

2 g d'aluminium, 250 mg de chlorure mercurique et quelques paillettes d'iode sont placés dans un ballon de 500 cm³ à large col muni d'une ampoule à brome et d'une forte colonne à distiller. Après addition de 25 cm³ d'alcool isopropylique, rectifié sur sodium, on chauffe légèrement pour déclancher l'attaque du métal; quand elle devient vive, 100 cm³ d'alcool sont versés goutte à goutte. Après 4 h de chauffage on ajoute 37,5 g (M/4) de cyclopentylidène-2 cyclopentanone. Le mélange réactionnel est chauffé au bain-marie de façon à maintenir une vitesse de distillation de 1 à 2 gouttes par minute. Le niveau du ballon est maintenu constant par de nouvelles additions d'alcool isopropylique. Au bout de 18 h de distillation, on détruit la masse gélatineuse verte par 100 cm³ d'une solution de soude à 150 g/l puis chasse une grande partie de l'alcool isopropylique; le résidu est extrait à l'éther. Les fractions recueillies à la première distillation sont soigneusement rectifiées, on obtient :

	1) 0,4 g	Eb_{16} = 65-88°
	2) 5,6 g	Eb_{16} = 88-93°
	3) 1,7 g	Eb_{16} = 93-110°
	4) 5,2 g	Eb_{16} = 110-113°
	5) 4,5 g	Eb_{16} = 113-126°
	6) 3,4 g	Eb_{16} = 126-160°
et	7) 6 g	Eb_{16} = 160-170°

La fraction 2 contient du bicyclopentène-1 yle résultant sans doute de la déshydratation du cyclopentylidène-2 cyclopentanol par l'iode (Rdt = 15-20 %). Les fractions 4 et 5 contiennent de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone non réduite.

d) *Réduction de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone par le sodium et l'alcool :*

Dans un tricol de 500 cm³, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux, contenant 37,5 g (M/4) de cyclopentylidène-2 cyclopentanone et 150 cm³ d'éthanol absolu on ajoute par petites quantités 11,5 g de sodium (M/2). Le mélange atteint rapidement la température d'ébullition et sa couleur vire au rouge-brun. Après refroidissement le contenu du ballon est acidifié par 60 cm³ d'une solution sulfurique à 10 %. Après distillation de la presque totalité de l'éthanol on décante, extrait à l'éther et sèche sur carbonate de potassium; l'éther étant chassé, la distillation du résidu donne trois fractions :

	20 g	Eb_{12} = 110-115°
	5 g	Eb_{12} = 115-180°
et	8 g	Eb_{12} = 180-190° (fortement colorée)

(*) La cyclopentylidène-2 cyclopentanone mise à notre disposition par la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc est rectifiée et nous utilisons la fraction Eb_{21} = 133-135°.

la dernière fraction correspond à un produit plus condensé que le produit de départ.

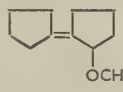
La première fraction, $Eb_{12} = 110\text{-}115°$, est déshydratée par l'acide sulfurique à 40 % suivant la méthode décrite plus loin, on recueille :

1) 4 g $Eb_{12} = 75\text{-}100°$,
et 2) 13 g $Eb_{12} = 112\text{-}114°$ (cyclopentyl-2 cyclopentanol).

La fraction 1 est constituée de bicyclopentène-1 yle impur donnant cependant un dérivé cristallisé avec la *p*-benzoquinone, F = 124° (9), 12).

Le rendement en cyclopentylidène-2 cyclopentanol calculé sur le diène obtenu, est de l'ordre de 10-15 %.

Cyclopentylidène-2 méthoxy-1 cyclopentane, ($C_{11}H_{18}O$).



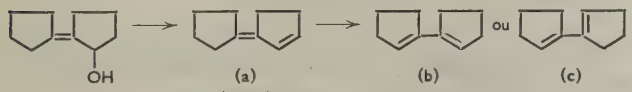
2,3 g (M/10) de sodium pulvérisé et 60 cm³ de toluène sont placés dans un tricol de 500 cm³ muni d'un système d'agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome. Par l'ampoule à brome on verse une solution de 15,2 g (M/10) de cyclopentylidène-2 cyclopentanol obtenu après essorage sur verre fritté du mélange des deux alcools, dans 50 cm³ de toluène. Après 1 h de chauffage à reflux la coloration jaune initiale vire au brun; le dérivé sodé est soluble. On refroidit pour additionner, en 30 mn une solution de 12,6 g (M/10) de sulfate de méthyle dans 30 cm³ de toluène. Après 3 h de chauffage à reflux on filtre le sulfate de sodium, chasse le toluène puis distille sous pression réduite. La rectification donne 8 g, $Eb_{17} = 105\text{-}108°$; $d_4^{20} = 0{,}953$; $n_D^{20} = 1{,}4874$. R.M. : Calc. : 49,95 Tr. : 50,11.

Analyse : Calc. % : C 79,52 H 10,84
Tr. : 79,4 11,15.

B. — DÉSHYDRATATION DU CYCLOPENTYLIDÈNE-2 CYCLOPENTANOL

La déshydratation du cyclopentylidène-2 cyclopentanol est beaucoup plus facile a effectuer que celle du cyclopentyl-2 cyclopentanol; aussi, en utilisant des déshydratants doux, il nous a été possible de ne déshydrater que l'alcool éthylénique et de ce fait nous avons pu traiter directement l'hydrogénat de la réduction de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone par le borohydrure de potassium sans isoler au préalable l'alcool éthylénique.

La déshydratation du cyclopentylidène-2 cyclopentanol devait normalement nous conduire au cyclopentylidène-3 cyclopentènyle (XXV), mais par suite d'une transposition allylique nous obtenons le bicyclopentène-1 yle qui peut se présenter sous deux formes (*b*) et (*c*);



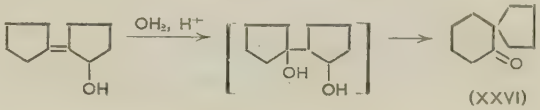
(XXV)

cette transposition est totale. Le carbure obtenu se condensant entièrement avec l'acroléine, au point d'ébullition de celle-ci, ne peut en effet exister que sous la structure (*b*); la forme (*c*) ne donnerait pas la réaction de Diels-Alder et la forme (*a*) ne réagirait que dans des conditions plus énergiques, selon les conclusions de Morris et Snider (27).

Pour identifier totalement le diène obtenu, nous avons préparé ce carbure par une voie ne prêtant pas à ambiguïté en suivant la méthode décrite par Levina (14) et citée plus haut. Les constantes, spectres infrarouges et dérivés cristallisés de ces deux diènes sont identiques.

La déshydratation a été effectuée tout d'abord en présence de sulfate acide de potassium, mais la température assez élevée de la réaction favorise la formation de polymères. L'hydroxyle secondaire d'un alcool α-éthylénique ayant une grande mobilité, l'emploi de déshydratants plus doux comme les solutions aqueuses d'acide sulfurique ou le chlorure de zinc nous a donné de bons résultats.

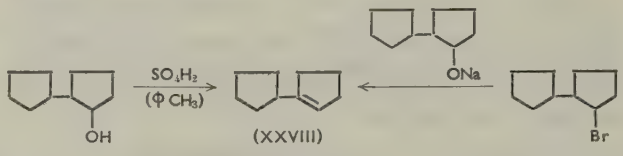
En utilisant une solution sulfurique à 20 % nous avons constaté, à côté du diène attendu, la formation de spirodécanone (XXVI) identifiée par comparaison des points de fusion de sa semicarbazone et de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone avec ceux indiqués par la littérature (14), (28), (29). La présence de cette cétone permet de supposer une hydratation partielle de la double liaison du cyclopentylidène-2 cyclopentanol suivie d'une transposition acido-catalysée du diol formé :



(XXVI)

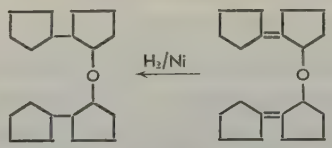
De plus par cette méthode la déshydratation de l'alcool α-éthylénique est incomplète.

L'utilisation d'acide sulfurique à 40 % ou de chlorure de zinc permet d'obtenir un diène très pur avec des rendements comparables, mais on préfère employer l'acide car le chlorure de zinc risque de déshydrater en même temps le cyclopentyl-2 cyclopentanol. En fin de distillation on recueille une fraction à haut point d'ébullition dont le spectre infrarouge révèle la présence d'une fonction éther-oxyde et une faible absorption dans la région 1 600-1 680 cm^{-1}; ce produit peu stable se décompose par rectification sous 30 mm en bicyclopentène-1 yle, en cyclopentyl-2 cyclopentanol et en cyclopentylidène-2 cyclopentanone; chauffé légèrement avec l'anhydride maléique il donne le même produit d'addition que le bicyclopentène-1 yle (voir 2e partie). La quantité d'hydrogène fixée par hydrogénation en autoclave en présence de nickel de Raney correspond à deux doubles liaisons. Le produit saturé obtenu est un éther-oxyde tétracyclique (XXVII). Les essais de préparation de ce dernier composé par déshydratation intermoléculaire du cyclopentyl-2 cyclopentanol se sont soldés par des échecs : l'alcool n'est pas déshydraté par l'acide *p*-toluène-sulfonique dans le toluène, par contre l'addition d'une goutte d'acide sulfurique concentré provoque la déshydratation en cyclopentyl-1 cyclopentène (XXVIII); l'action du dérivé sodé de l'alcool sur le bromo-2 cyclopentyl-1 cyclopentane occasionne seulement l'élimination de HBr et on obtient encore le même carbure éthylénique (XXVIII) :



(XXVIII)

De ces résultats on déduit que le composé à haut point d'ébullition cité plus haut, doit répondre à la formule XXIX et résulter de la déshydratation intermoléculaire du cyclopentylidène-2 cyclopentanol.



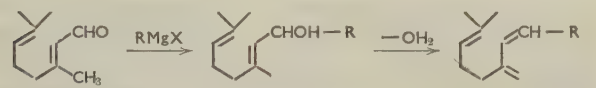
(XXVII) (XXIX)

En résumé, la déshydratation sulfurique du cyclopentylidène-2 cyclopentanol semble une bonne méthode de préparation du bicyclopentène-1 yle, obtenu avec un rendement de 45 % alors que ce rendement n'était que de 20 % par l'ancienne méthode.

ces alcools décroît avec l'augmentation de la masse moléculaire du radical.

La déshydratation pouvait être soit exocyclique (*a*), soit endocyclique (*b*), soit endocyclique avec transposition allylique. Il restait à établir les structures exactes des diènes obtenus (XXXI). La structure (*a*) est fort peu probable, sinon à l'état de traces, car il ressort des travaux de Turner et Garner (38) basés sur des considérations thermodynamiques, que le méthyl-1 cyclopentène est plus stable que le méthylène cyclopentane. Un grand nombre de mémoires portant sur des composés analogues pris surtout dans la série cyclopentanique, confirment la formation très prépondérante de dérivés à structure endocyclique (39), (40), (41), (42), (43), (44), (45), (46).

L'excellent travail de Mme Mousseron-Canet, M. Mousseron et J. Boch (47) qui signale que les diènes obtenus par action des organomagnésiens sur le citral (XXXIII) sont homologues du myrcène (XXXIV) nous a guidé dans l'identification de nos diènes :



(XXXIII) (XXXIV : R = H)

La comparaison des spectres infrarouges des diènes obtenus et de celui du bicyclopentène-1 yle montrent qu'ils sont tous homologues; ceci confirme donc la généralisation de la transposition allylique lors de la déshydratation des cyclopentylidène-2 alkyl-1 cyclopentanols.

Dans le tableau II nous avons rassemblé les principales fréquences infrarouges qui nous ont permis d'identifier avec certitude nos produits.

pentène-1 yle présentent quelques bandes qui n'existent pas dans celui du diène de référence : 1 024 cm^{-1}, 1 170 cm^{-1} et 1 370 cm^{-1}.

Le spectre du méthyl-2 bicyclopentène-1 yle révèle que l'isomère « exo » : le méthylène-2 bicyclopentylidène

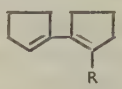
(XXXV)

(XXXV) est présent à l'état de traces; on note en effet plusieurs inflexions ou de très faibles bandes caractéristiques (47) :

3 075 cm^{-1} vibration C — H,
1 610 et 1565 cm^{-1} vibrations du système conjugué C = C — C = C,
995 cm^{-1} vibration C — H hors du plan,
892 cm^{-1} inflexion due à la vibration de déformation CH_2 hors du plan dans un système C = CH_2.

Dans les autres cas on ne note pas la présence du diène non transposé, car lorsque la chaîne aliphatique s'allonge la déshydratation est presque uniquement endocyclique (47).

Dans le domaine d'absorption du groupement carbonyle, nous relevons une faible bande vers 1 710 cm^{-1}; or Cherrier (48) indique une fréquence de 1 720 cm^{-1} pour la cyclopentyl-2 cyclopentanone; cette constatation nous a permis de conclure que lors de la réaction d'un organomagnésien sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone il y a en plus de l'addition 1-2, une légère addition 1-4. Les dosages effectués au chlorhydrate d'hydroxylamine indiquent

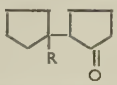
TABLEAU II. — *Principales fréquences infrarouges des diènes* 

R	ν_{CH}	$\nu_{C=C-C=C}$	ν_{CH_2}							
H	3 000 2 875 2 820	1 595	1 467 1 430	1 310	1 290	1 205	1 033	942	897	785
CH_3	2 950 2 875 2 810	1 630 (1 610) 1 580 (1 565)	1 430	1 308	1 285	1 200	1 033	962 950	902	800
C_2H_5	3 010 2 875 2 810	1 640 1 585	1 460 1 440	1 310	1 290	1 210	1 035	950	897	800
C_4H_9	3 015 2 875 2 820	1 640 1 585	1 465 1 445	1 313	1 295	1 210	1 037	952	900	800
C_6H_5	3 010 2 870 2 820	(1 645) 1 600 1 575	1 462 1 440	1 315	1 290	1 205	1 038	950	900	803
C_7H_7	3 000 2 875 2 815	(1 645) 1 600	1 463 1 445	1 315	1 293	1 205	1 037	955	907	802

La bande forte et très large de 800 cm^{-1} est caractéristique de la série. Les spectres des homologues du bicyclo-

environ 5 % de cétone saturée, lorsque R est un radical aliphatique et 3 % lorsque le radical est aromatique. Sui-

vant le radical, les fréquences infrarouges de la fonction cétone sont rassemblées dans le tableau III :

TABLEAU III. — 

R	CH_3	C_2H_5	C_4H_9	C_6H_5	$CH_2 — C_6H_5$
ν_{CO} cm^{-1}	1 710	1 712	1 713	1 710	1 720

La proportion de cette cétone est trop faible pour qu'il ait été possible d'obtenir des dérivés cristallisés. Après traitement au chlorhydrate de semicarbazide qui élimine les dérivés cétoniques, nous avons obtenu les diènes à l'état pur; ils ne présentent plus d'absorption dans la région de 1 710 cm^{-1}.

En résumé la transposition allylique déjà notée au chapitre précédent, se généralise avec les homologues du cyclopentylidène-2 cyclopentanol et l'action des organomagnésiens sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone permet donc de préparer les alkyl-2 bicyclopentène-1 yles avec de bons rendements.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les organomagnésiens des bromures de méthyle, d'éthyle, de butyle, du bromobenzène et du chlorure de benzyle ont été préparés suivant les méthodes décrites dans l'ouvrage de Kharasch et Reinmuth (49).

Action des organomagnésiens sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone Technique générale.

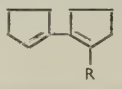
A une solution de magnésien (M/2 + 20 %) contenue dans un tricol refroidi dans la glace, équipé d'un système d'agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on ajoute en 40 mn une solution de 75 g de cyclopentylidène-2 cyclopentanone dans 70 cm^3 d'éther anhydre. Après 3 h de chauffage à reflux l'excès de magnésien et la combinaison magnésienne sont détruits par une solution sulfurique à 15 % pour obtenir directement le diène de déshydratation, en prenant soin de refroidir le tricol et son contenu dans la glace fondante. Après décantation la couche aqueuse est extraite par 150 cm^3 d'éther (3 × 50 cm^3). Les extraits éthérés sont joints à la couche éthérée et séchés sur CO_3K_2. Après avoir éliminé le solvant on distille le résidu.

Élimination des impuretés cétoniques.

Afin d'obtenir des échantillons exempts d'alkyl-1' cyclopentyl-2 cyclopentanone (XXXII), une petite quantité de chaque diène a été traitée au chlorhydrate de semicarbazide.

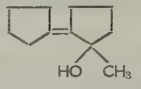
A une solution de 15 g de diène dans 70 cm^3 d'alcool on ajoute une solution de 2 g de chlorhydrate de semicarbazide et 2 g d'acétate de sodium dans 5 cm^3 d'eau. Après 5 h de repos la presque totalité de l'éthanol est distillée et, par addition de benzène au résidu, on élimine l'alcool et l'eau restant avec le diène; la solution benzénique est filtrée sur verre fritté, le solvant éliminé et le résidu distillé sous pression réduite.

Nous avons rassemblé dans le tableau IV les rendements en diènes, ainsi que les constantes et analyses de ceux-ci, après purification.

TABLEAU IV. — *Alkyl (et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles* 

R	Formule brute	Rendement %	E_{mm}	n_D^t	d_4^t	R.M.		Analyse			
						Tr.	Calc.	C %		H %	
								Tr.	Calc.	Tr.	Calc.
CH_3	$C_{11}H_{16}$	80	101_{16}	$1{,}5335^{16}$	$0{,}936^{16}$	49,13	47,82	89,5	89,19	10,75	10,80
C_2H_5	$C_{12}H_{18}$	76	$110\text{-}112_{17}$	$1{,}5274^{14}$	$0{,}929^{14}$	53,65	52,46	88,15	88,88	11,15	11,12
C_4H_9	$C_{14}H_{22}$	80	$140\text{-}141_{18}$	$1{,}5197^{15}$	$0{,}917^{15}$	62,98	61,74	88,20	88,42	11,80	11,58
C_6H_5	$C_{16}H_{18}$	68	$170\text{-}171_{18}$	$1{,}5945^{15}$	$1{,}026^{15}$	69,51	67,33	90,95	91,43	8,6	8,57
$CH_2 — C_6H_5$	$C_{17}H_{20}$	80	$183\text{-}185_{15}$	$1{,}5800^{19}$	$1{,}010^{18°,5}$	73,76	71,97	91,0	91,07	9,15	8,93

Cyclopentylidène-2 méthyl-1 cyclopentanol ($C_{11}H_{18}O$).



Après action du bromure de méthylmagnésium sur la cyclopentylidène-2 cyclopentanone et destruction du complexe magnésien par une solution de chlorure d'ammonium à 20 %, nous constatons que le résidu après élimination de l'éther, cristallise par refroidissement dans un mélange glace-sel. On isole par filtration 23 g de cyclopentylidène-2 méthyl-1 cyclopentanol facilement décomposable. Une solution dans l'éther de pétrole laisse déposer de beaux cristaux incolores, F = 72°.

Analyse : Calc. % : C 79,52 H 10,84
Tr. : 77,80 10,80.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DE DÉRIVÉS DÉCAHYDRO-1,2,3,3a,4,5,5a,6,7,8,*as*-INDACÈNIQUES

Nous avons vu dans l'introduction de notre travail que le bicyclopentène-1 yle avait déjà été condensé avec quelques diènophiles pour donner des composés décahydro as-indacèniques plus ou moins substitués. Sans reprendre les travaux déjà décrits, nous avons étendu cette synthèse dièniques à de très nombreux philodiènes.

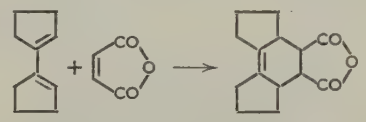
Dans un premier chapitre nous étudierons les synthèses, effectuées à partir du bicyclopentène-1 yle et dans un second chapitre nous étendrons cette même synthèse aux alkyl (et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles.

CHAPITRE PREMIER

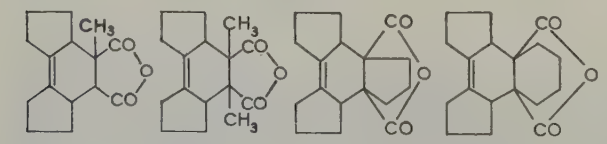
Synthèses diéniques effectuées avec le bicyclopentène-1 yle.

Rappelons les principales condensations décrites dans la littérature à partir du bicyclopentène-1 yle.

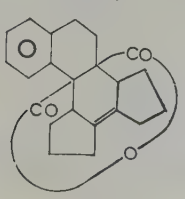
Ce diène réagit très bien avec l'anhydride maléique en donnant un produit d'addition bien cristallisé (9), (10 a), (12).



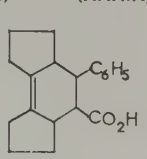
Levina et ses collaborateurs ont condensé le bicyclopentène-1 yle avec les anhydrides citraconique (10 a) (XXXVI), pyrocinchonique (10 a) (XXXVII), avec l'anhydride de l'acide cyclopentène Δ_1-dicarboxylique (6), (10 e), (11), (XXXVIII), l'anhydride de l'acide cyclohèxène Δ_1 dicarboxylique (10 c) (XXXIX), l'anhydride de l'acide dicarboxy-3,4 dihydro-1,2 naphtalène (10 f) (XL) et l'acide cinnamique (10 d) (XLI). Sauf le premier dérivé d'addition, liquide à point d'ébullition bien défini, tous sont des produits cristallisés.



(XXXVI) (XXXVII) (XXXVIII) (XXXIX)

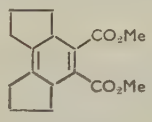


(XL)

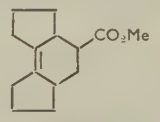


(XLI)

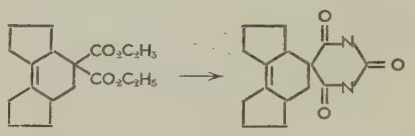
Quelques esters ont été aussi condensés : le diester méthylique de l'acide acétylènedicarboxylique (9) (XLII), dont la saponification du produit d'addition ne permet pas d'obtenir le diacide correspondant; l'acrylate de méthyle utilisé par Arnold (8) (XLIII) et le méthylène malonate d'éthyle (10 b) (XLIV) qui permet d'aboutir à un acide spirobarbiturique (XLV.)



(XLII)



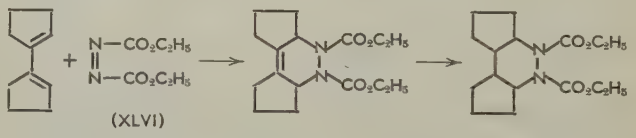
(XLIII)



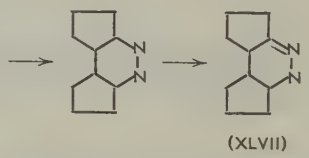
(XLIV) (XLV)

Les condensations effectuées entre le bicyclopentène-1 yle et la *p*-benzoquinone ou la naphtoquinone seront décrites au cours du second chapitre de la troisième partie.

Enfin la condensation du bicyclopentène-1 yle avec le diester éthylique de l'acide azodicarboxylique (XLVI) a été utilisée pour préparer certains dérivés pyridaziniques (XLVII) (50).



(XLVI)



(XLVII)

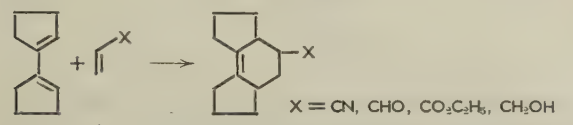
Nous avons condensé de notre côté le bicyclopentène-1 yle avec l'anhydride maléique afin d'avoir un produit de comparaison pour l'identification par spectroscopie infrarouge, des produits d'addition des homologues de ce diène, avec le même anhydride. La réaction très fortement exothermique est instantanée. Au cours de l'addition il ne se forme qu'un seul anhydride contrairement à ce que nous observons avec les alkyl-2 bicyclopentène-1 yles. Pour la première fois nous avons transformé le produit d'addition en isolant le diacide, le diester méthylique, l'imide et l'anilide correspondants.

La condensation du bicyclopentène-1 yle et de l'anhydride citraconique (XXXVI) n'a été pour nous qu'un intermédiaire dans la préparation du méthyl-4 hexahydro-1, 2,3,6,7,8 as-indacène (voir 3e partie); mais, comme dans le

cas de l'anhydride maléique, nous avons pu préparer le diacide qui était encore inconnu.

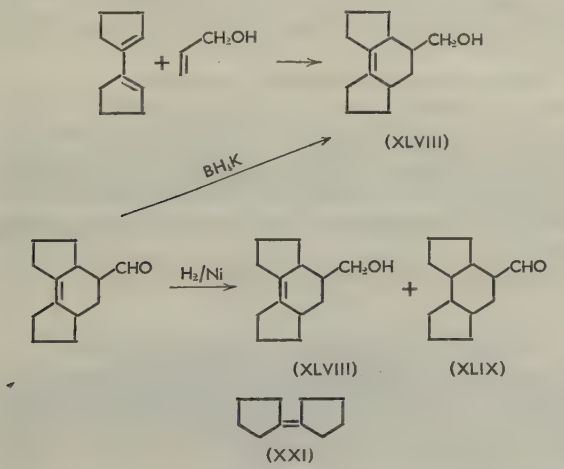
L'action du maléate d'éthyle sur le bicyclopentène-1 yle est beaucoup plus lente et il faut chauffer le mélange des deux composants en autoclave à 170°, pendant environ 15 h pour obtenir un rendement de 78 %.

L'utilisation de produits acryliques permet de préparer plusieurs composés nouveaux. La réaction a lieu sans solvant et se fait avec d'excellents rendements après quelques heures de chauffage à reflux du mélange diène-diènophile en présence d'hydroquinone.

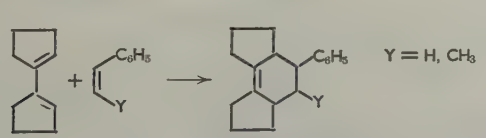


L'hydrolyse du nitrile (X = CN) par une solution hydroalcoolique de soude donne d'abord l'amide, puis l'acide; celui-ci est obtenu directement, mais assez difficilement, par saponification de l'ester ($X = CO_2C_2H_5$) par la potasse glycolique.

Le méthylol-4 décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène ($X=CH_2OH$) (XLVIII) a été préparé, soit par condensation directe du bicyclopentène-1 yle avec l'alcool allylique, en opérant en autoclave à 200°; soit par hydrogénation par le borohydrure de potassium, du formyl-4 décahydro as-indacène (X = CHO). Cette dernière méthode est plus avantageuse que celle de l'hydrogénation catalytique du formyl-4 décahydro as-indacène, dans l'éthanol en présence de nickel de Raney et sous pression normale, car dans ce cas on obtient surtout l'alcool éthylénique à côté d'une petite quantité de formyl-4 dodécahydro as-indacène (XLIX). Ce manque de réactivité de la double liaison lors de l'hydrogénation catalytique est à rapprocher du fait que la spectroscopie infrarouge ne permet pas de déceler la double liaison dans la région 1 600-1 650 cm^{-1}, alors que pour un encombrement identique le bicyclopentylidène (XXI) absorbe légèrement à 1 640 cm^{-1}.



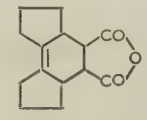
Enfin nous avons condensé le bicyclopentène-1 yle avec le styrolène et le propénylbenzène; les rendements sont encore satisfaisants.



En conclusion le bicyclopentène-1 yle condensé avec de très nombreux philodiènes nous a permis de préparer avec de bons rendements toute une série de produits nouveaux, intermédiaires nécessaires pour la préparation des hexahydro-1,2,3,6,7,8 as indacènes (3e partie).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{14}H_{16}O_3$).



40,2 g (3 M/10) de bicyclopentène-1 yle, 30 g (3 M/10 + 10 %) d'anhydride maléique et 100 cm^3 de benzène sont placés dans un ballon de 300 cm^3 surmonté d'un réfrigérant à reflux. Après quelques minutes d'agitation le mélange s'échauffe et le benzène atteint sa température d'ébullition; on refroidit alors le ballon pour modérer la réaction puis, lorsque celle-ci s'apaise, on porte le mélange à ébullition pendant 1 h. On chasse le benzène et distille l'excès d'anhydride maléique sous pression réduite. Le résidu de 66 g (Rdt = 95 %) peut être distillé, mais le point de fusion assez élevé du produit d'addition rend la distillation difficile; il est plus facile de le recristalliser dans le méthanol.

Aprés deux recrillisations l'anhydride fond à 104,5° [littérature F = 104° (9), (10 *a*), (12)].

Imide ($C_{14}H_{17}NO_2$) : F = 156° (éthanol-eau).

Analyse : Calc. % : C 72,72 H 7,36 N 6,06
Tr. : 72,5 7,5 5,55

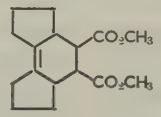
N-*phénylimide* ($C_{20}H_{21}NO_2$) : F = 137° (éthanol).

Analyse : Calc. % : C 78,17 H 6,84 N 4,56
Tr. : 78,15 7,3 4,45.

Diacide ($C_{14}H_{18}O_4$) : F = 268° (acétone).

Analyse : Calc. % : C 67,2 H 7,20
Tr. : 66,90 7,35.

Dicarbométhoxy-4,5 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène. ($C_{16}H_{22}O_4$).



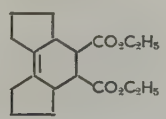
33 g du sel de sodium de l'acide dicarboxy-4,5 décahydro as-indacène (obtenu à partir de 27 g d'anhydride et 14 g de soude), 100 cm^3 d'eau et 33 g de sulfate neutre de méthyle sont placés dans un ballon de 500 cm^3 muni d'un système d'agitation mécanique et d'un réfrigérant à reflux. Après 1,5 h d'ébullition l'ester relargue; on extrait à l'éther, lave la solution au bicarbonate de sodium, sèche sur sulfate de sodium et distille. On recueille 14 g d'ester (Rdt = 50 %) qui après rectification présente les constantes suivantes :

Eb_{15} = 193-194°; $n_D^{16,5°}$ = 1,5118.

C'est un liquide visqueux à fluorescence jaune-verte.

Analyse : Calc. % : C 69,06 H 7,91
Tr. : 68,5 7,9.

Dicarbéthoxy-4,5 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène. ($C_{18}H_{26}O_4$).



Dans un autoclave en acier on place 26,8 g (M/5) de bicyclopentène-1 yle et 40 g (M/5 + 15 %) de maléate d'éthyle. Après fermeture, le mélange est chauffé au bain d'huile à 170° pendant 15 h. La distillation permet de récupérer en tête, l'excès de maléate,

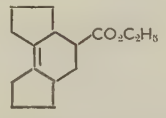
puis 47,5 g d'un produit bouillant entre 210 et 218° sous 16 mm. (Rdt = 78 %).

Après rectification le produit d'addition est un liquide assez mobile, très légèrement jaune qui présente les constantes suivantes :

Eb_{27} = 218-219°; d_4^{14} = 1,108; n_D^{14} = 1,5030; RM. : Calc. : 81,85 Tr. : 81,65.

Analyse : Calc. % : C 70,59 H 8,50
Tr. : 70,45 8,6.

Carbéthoxy-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{15}H_{22}O_2$)



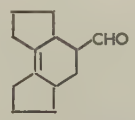
Dans un ballon de 200 cm³ on chauffe à reflux pendant 6 h 26,8 g (M/5) de bicyclopentène-1 yle, 35 cm³ (31,5 g) d'acrylate d'éthyle et 0,2 g d'hydroquinone. L'excès d'acrylate est chassé sous pression normale; une première distillation, sous 16 mm donne :

7 g entre 100 et 170°, 36 g entre 170 et 172° (Rdt = 80 %).

Après deux rectifications soignées, l'ester présente les constantes suivantes :
Eb_{14} = 168-169°; d_4^{17} = 1,045; $n_D^{17,5°}$ = 1,5068.

Analyse : Calc. % : C 76,92 H 9,40
Tr. : 76,80 9,40.

Formyl-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{18}O$).



Dans un ballon de 300 cm³ on place 66 g (M/2) de bicyclopentène-1 yle et 60 g d'acroléine stabilisée par un peu d'hydroquinone. Après 4 h de reflux l'excès d'acroléine est chassé et le résidu distillé; on recueille sous 17 mm :

6 g avant 147° — 82 g entre 147 et 158° (Rdt = 85 %).

Après deux rectifications les constantes ont été déterminées : Eb_{14} = 152°; d_4^{21} = 1,042; n_D^{21} = 1,5252.

Analyse : Calc. % : C 82,10 H 9,47
Tr. : 81,95 9,65.

Semicarbazone ($C_{14}H_{21}N_3O$) : F = 173° (éthanol-eau).

Analyse : Calc. % : C 68,01 H 8,50 N 17,00
Tr. : 67,9 8,6 17,35.

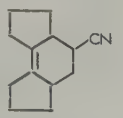
Dinitro-2,4 phénylhydrazone ($C_{19}H_{22}N_4O_4$) : F = 181,5° (éthanol).

Analyse : Calc. % : C 61,62 H 5,95 N 15,14
Tr. : 61,7 6,7 15,45.

Oxime ($C_{13}H_{19}NO$) : F = 130° (éthanol-eau).

Analyse : Calc. % : C 76,09 H 9,27 N 6,83
Tr. : 75,27 9,45 6,8.

Cyano-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{17}N$).



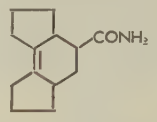
Dans un ballon de 100 cm³ on porte à reflux pendant 6 h, 13,4 g (M/10) de bicyclopentène-1 yle, 20 cm³ (16 g) d'acrylonitrile et 0,2 g d'hydroquinone. Après avoir chassé l'excès d'acrylonitrile sous pression normale, on distille le résidu sous 50 mm et recueille :

2,5 g avant 190° — 13,5 g entre 190 et 198° (Rdt = 70 %).

Après rectification le nitrile présente les constantes suivantes : Eb_{17} = 167°; d_4^{21} = 1,008; n_D^{22} = 1,5236.

Analyse : Calc. % : C 83,42 H 9,09 N 7,48
Tr. : 83,2 9,05 7,75.

Carboxamido-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{19}NO$).

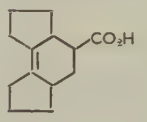


Dans un ballon de 500 cm³ on place 20 g de nitrile, 100 cm³ d'une solution de soude à 200 g/l et 100 cm³ d'alcool absolu. Après 13 h de reflux la couche supérieure se prend en masse. Les cristaux sont filtrés sur verre fritté, lavés à l'eau et séchés; le premier jet pèse 10,2 g. Par concentration des eaux-mères il est possible d'obtenir un second jet de 6,2 g; le rendement calculé sur 16,4 g est de 75 %.

L'amide est recristallisé dans l'alcool absolu et fond à 195°.

Analyse : Calc. % : N 6,83
Tr. : 6,75.

Carboxy-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{18}O_2$).



Trois méthodes nous ont permis de l'obtenir.

a) *Saponification du carbéthoxy-4 décahydro as-indacène :*

1,17 g (M/200) d'ester, 10 cm³ d'une solution de soude à 250 g/l et 15 cm³ de diéthylène glycol sont placés dans un ballon de 50 cm³ et chauffés à reflux pendant 2 h. En refroidissant, on précipite l'acide par addition d'acide sulfurique 6 N jusqu'à Ph 2. Après filtration, lavage à l'eau et séchage, on en recueille 1,040 g, F = 106°. (Rdt = 94 %).

b) *Hydrolyse du cyano-4 décahydro as-indacène :*

On porte à reflux pendant 9 h un mélange de 10 g de nitrile, 10 g de potasse en pastilles, 50 cm³ de diéthylène glycol et 15 cm³ d'eau contenu dans un ballon de 150 cm³. L'amide non hydrolysé est filtré après addition de 150 cm³ d'eau; le filtrat est acidifié, jusqu'à Ph 2, par de l'acide sulfurique 6 N; on recueille 7 g d'acide, Rdt = 64 %.

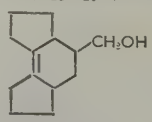
L'acide est recristallisé dans un mélange éthanol-eau et fond à 106,5°.

Analyse : Calc. % : C 75,72 H 8,73
Tr. : 75,3 8,95.

c) *Hydrolyse du carboxamido-4 décahydro as-indacène :*

Dans un ballon de 150 cm³ on chauffe à reflux pendant 35 h 0,400 g d'amide, 40 cm³ d'une solution de potasse 5 N et 10 cm³ d'alcool absolu. Après avoir chassé l'alcool et filtré l'amide n'ayant pas réagi, on précipite l'acide par addition d'acide sulfurique; on en recueille 0,350 g (Rdt = 88 %).

Méthylol-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8, as-indacène ($C_{13}H_{20}O$).



a) *Préparation par synthèse diénique :*

Dans une bombe en acier on place 13,4 g (M/10) de bicyclopentène-1 yle et 30 cm³ d'alcool allylique; le mélange est chauffé 20 h à 195-200° puis distillé; le rendement atteint 80 %.

L'alcool est rectifié et on isole un liquide assez visqueux présentant les constantes suivantes :
Eb_{12} = 163-170° ; d_4^{19} = 1,044 ; $n^{19,5°}$ = 1,5340.
Phényluréthane ($C_{20}H_{25}NO_2$) : F = 133,5° (méthanol).

Analyse : Calc. % : C 77,17 H 8,04 N 4,50
Tr. : 76,6 8,2 4,55.

b) *Préparation par réduction du formyl-4 décahydro as-indacène par le borohydrure de potassium :*

Dans un ballon de 500 cm³ équipé d'un système d'agitation mécanique et d'un réfrigérant à reflux, on place 19 g (M/10) de formyl-4 décahydro-as-indacène, 66 cm³ d'éthanol, 1,7 g (M/10 + 20 %) de borohydrure de potassium et 20 cm³ d'eau ; l'échauffement initial porte la température à 65°. Après 2 h de chauffage à reflux, 50 cm³ d'éthanol sont distillés ; on ajoute alors 50 cm³ d'une solution de soude à 10 % et chauffe encore à reflux pendant 1 h .La couche aqueuse est extraite à l'éther et les extraits éthérés sont séchés sur carbonate de potassium. Après avoir chassé l'éther on obtient par distillation sous pression réduite 18,5 g de méthylol-4 décahydro as-indacène ; on rectifie et isole un liquide visqueux, presque incolore :

Eb_{12} = 163-165° ; d_4^{17} = 1,046 ; n_D^{18} = 1,5335.

Analyse : Calc. % : C 81,55 H 10,41
Tr. : 81,05 10,95.

Phényluréthane : F = 134° (méthanol).

c) *Préparation par réduction du formyl-4 décahydro as-indacène par l'hydrogène en présence de nickel de Raney :*

Dans une fiole à vide de 500 cm³ on place 5 g de nickel de Raney, 17,5 g de formyl-4 décahydro as-indacène et 100 cm³ d'éthanol ; la tubulure latérale est reliée à un gazomètre à hydrogène. Après 5 h d'agitation, 2,150 l d'hydrogène ont été absorbés (quantité théorique 2,060 l). On filtre le nickel, chasse l'alcool et recueille par distillation sous 16 mm, 16,2 g entre 160 et 170°.
Cette fraction rectifiée en donne deux autres :

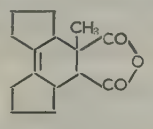
A) 5,3 g Eb_{13} = 150-160°,
B) 9 g Eb_{13} = 160-167°, n_D^{18} = 1,5350.

La fraction B donne une phényluréthane (F = 134°). Elle donne aussi avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine un précipité jaune, F = 141,5°, qui est la dinitro-2,4 phénylhydrazone du formyl-4 dodécahydro as-indacène ($C_{19}H_{24}N_4O_4$).

Analyse : Calc. % : C 61,29 H 6,46 N 15,06
Tr. : 61,4 6,4 15,0.

Les dosages au chlorhydrate d'hydroxylamine indiquent 58 % de composé carbonylé dans la fraction A et 23 % dans la fraction B ; au cours de la réduction il s'est donc fait 36 % de formyl-4 dodécahydro-as-indacène à côté de 64 % de méthylol-4 décahydro as-indacène.
Les spectres infrarouges indiquent la bande carbonyle à 5,83 μ et la bande hydroxyle à 3 μ ; la bande de la double liaison n'est pas visible.

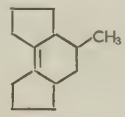
Anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 méthyl-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{15}H_{18}O_3$).



Dans un ballon de 100 cm³, 13,4 g (M/10) de bicyclopentène-1 yle 11,2 g (M/10) d'anhydride citraconique et 20 cm³ de benzène sont chauffés à reflux pendant 4 h. Après élimination du benzène on obtient par distillation l'anhydride avec un rendement de 87 %. Après rectification les constantes sont les suivantes :
Eb_{22} = 211-212° ; n_D^{20} = 1,5283.
Littérature : Eb_5 = 170-173° ; n_D^{20} = 1,5273 ; Rdt = 70 % (10 *a*).
Diacide ($C_{15}H_{20}O_4$) : F = 177° (éthanol-eau).

Analyse : Calc. % : C 68,18 H 7,57
Tr. : 69,2 8,2.

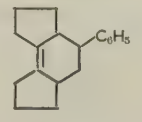
Méthyl-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{20}$).



Nous avons réalisé la réduction suivant la méthode de Wolff-Kishner [modification de Huang-Minlon (51)] décrite par Vogel (52) ; cependant pour éviter une crotonisation possible de l'aldéhyde on n'ajoute la potasse qu'après formation de l'hydrazone. Le carbure est obtenu avec un rendement de 92 %. Après rectification sur sodium il présente les constantes suivantes : Eb_{21} = 123° ; $d_4^{15,5°}$ = 0,948 ; n_D^{16} = 1,5132.

Analyse : Calc. % : C 88,63 H 11,36
Tr. : 88,4 11,63.

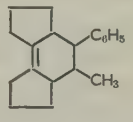
Phényl-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{18}H_{22}$).



On chauffe pendant 12 h à 185°, dans une bombe en acier, 27 g (M/5) de bicyclopentène-1 yle, 25 g de styrolène et 0,2 g d'hydroquinone. Après ouverture on recueille par distillation 30,5 g de carbure. Rdt = 63 %.
Après rectification le carbure présente les constantes suivantes : Eb_{16} = 198° ; $d_4^{15,5°}$ = 1,031 ; n_D^{16} = 1,5678.

Analyse : Calc. % : C 90,76 H 9,25
Tr. : 90,65 9,0.

Phényl-4 méthyl-5 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{19}H_{24}$).



La technique précédente appliquée à 26,8 g de bicyclopentène-1 yle et 27 g de propénylbenzène, permet d'isoler après 26 h de chauffage à 185°, le carbure avec un rendement de 57 % ; ses constantes sont les suivantes :
Eb_{18} = 204° ; $d_4^{18,5°}$ = 1,019 ; $n_D^{18,5°}$ = 1,5582.

Analyse : Calc. % : C 90,48 H 9,52
Tr. : 90,15 10,35.

CHAPITRE II

Synthèses diéniques effectuées avec les alkyl-2 bicyclopentène-1 yles et les aryl-2 bicyclopentène-1 yles.

A. — Les alkyl (et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles sont beaucoup moins réactifs que le bicyclopentène-1 yle et si lors de la condensation avec l'anhydride maléique, on note une faible réaction exothermique, il faut cependant poursuivre le chauffage pendant plusieurs heures pour que l'addition soit totale. Après élimination du solvant, le résidu très visqueux, ne manifeste aucune tendance à la cristallisation même par refroidissement à de très basses températures. Ces produits d'addition, sauf dans le cas où R = CH_2 — C_6H_5, sont stables aux hautes températures ;

aussi, par distillation, nous avons pu obtenir des liquides toujours très visqueux, présentant une fluorescence jaune-verdâtre, mais refusant de cristalliser. Ce phénomène semble dû à la présence en position 3*a* du radical substitué.

En opérant sur des quantités assez importantes nous avons constaté, qu'après de nombreuses rectifications, il était possible de séparer deux fractions principales : A et B, dont les importances relatives sont notées, pour chaque radical, dans le tableau V :

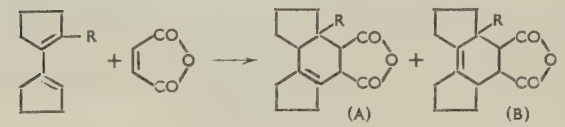


TABLEAU V

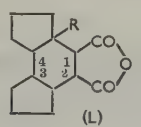
R	A Rdt %	A E mm.	B Rdt %	B E mm.
CH_3	20	184-185°$_{12}$	80	206-207°$_{11}$
C_2H_5	25	189-190°$_{12}$	75	214°$_{12}$
C_4H_9	25	200-202°$_{14}$	75	230°$_{15}$
C_6H_5	17	215-220°$_{14}$	83	258-260°$_{14}$

Les considérations suivantes montrent pourquoi nous avons adopté ces deux structures.

a) Les analyses effectuées sur ces deux fractions indiquent qu'il s'agit de deux isomères et les spectres infrarouges permettent de déterminer leur structure.

b) Les spectres infrarouges des fractions B présentent une grande analogie avec ceux effectués sur les produits d'addition du bicyclopentène-1 yle et des anhydrides maléique et citraconique; ils nous permettent d'affirmer que le produit à haut point d'ébullition est le produit normal d'addition de la synthèse diénique. En particulier tous ces spectres ne présentent aucune absorption dans le domaine 1 600-1 650 cm^{-1}, car la double liaison fortement encombrée n'absorbe pas en spectroscopie infrarouge. Les fréquences des bandes carbonyles sont situées à 1 860 et 1 780 cm^{-1}, la dernière étant la plus importante. Enfin on note une troisième bande vers 1 710-1 715 cm^{-1}, comme dans le spectre de l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène.

c) Dans les spectres infrarouges des fractions A, on note une nouvelle bande, très forte vers 1 090 cm^{-1} et une autre, très faible, vers 1 640 cm^{-1}. Cette dernière indique donc que dans les fractions A la double liaison a migré dans une position telle, qu'elle est moins encombrée; il restait donc à en déterminer exactement la position. Dans la formule (L) trois positions sont possibles pour la double liaison : Δ_1, Δ_2, Δ_3.



(L)

(XXI)

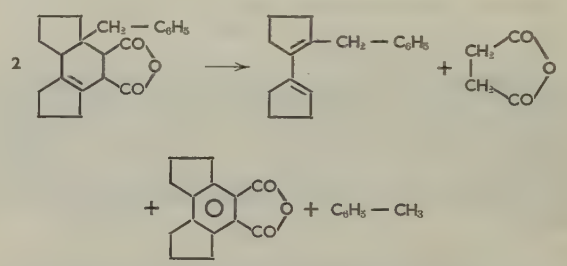
La position Δ_1 correspond à une double liaison conjuguée avec deux carbonyles. Cette structure provoque en infrarouge la présence d'une bande éthylénique très intense, constatée dans les spectres de l'anhydride pyrocinchonique et de l'anhydride de l'acide dicarboxy-1,2 cyclohexène-1, mais que nous n'observons pas. De plus, les fréquences des carbonyles devraient être déplacées vers les plus grandes longueurs d'onde; or entre les spectres infrarouges des produits A et B aucun décalage n'est observé. D'autre part la bande à 1 265 cm^{-1} caractéristique des deux anhydrides cités n'apparaît pas dans nos spectres. Enfin les produits A ne donnent pas la synthèse diénique avec le diméthyl-2,3 butadiène.

Si la double liaison est en Δ_2 elle est moins fortement activée, ceci pourrait expliquer le manque de réactivité constaté avec le diméthyl-2,3 butadiène. Cependant en spectroscopie infrarouge la conjugaison serait suffisamment importante pour apercevoir les différences déjà indiquées, dans la région 1 600-1 900 cm^{-1}, différences que nous ne constatons pas; nous avons donc rejeté cette structure Δ_2.

En définitive nous avons adopté pour A la structure possédant la double liaison en position Δ_3. La double liaison tétrasubstituée est cependant moins dissimulée qu'en Δ_4 et peut alors présenter une faible bande en spectroscopie infrarouge. C'est ce que l'on constate dans le spectre du bicyclopentylidène (XXI), obtenu par réduction selon Clemmensen-Martin de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone (6).

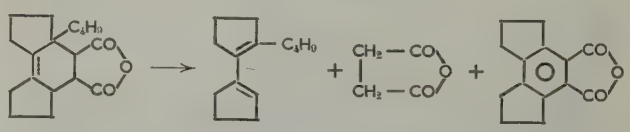
L'hypothèse de la migration de la double liaison, lors de la synthèse de Diels-Alder, a été déjà avancée par plusieurs chercheurs (53) dans le cas de l'addition de l'acide phénylacrylique sur un diène, mais il semble bien qu'il s'agisse d'une isomérie *cis-trans* (54). Dans le cas de l'addition de l'anhydride maléique sur un diène, seuls Kuhn et Wagner-Jauregg (55) ont démontré la migration de la double liaison lorsqu'ils opèrent avec le diphényl-1,4 butadiène.

d) Lors de la condensation du benzyl-2 bicyclopentène-1 yle et de l'anhydride maléique on note, à la première distillation, la présence des deux isomères, mais au cours de la rectification le produit A se décompose. Parmi les produits de décomposition nous avons identifié le diène de départ, caractérisé par ses constantes physiques, l'anhydride succinique, caractérisé par son point de fusion et celui de l'acide succinanilique, et l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène, caractérisé par son point de fusion et ceux des dérivés cristallisés que nous avons décrits dans la troisième partie de notre thèse. Dans cette décomposition il se forme aussi probablement du toluène car la décomposition se fait avec variation de pression, indiquant la formation d'un produit volatil. Le bilan de la décomposition serait alors :



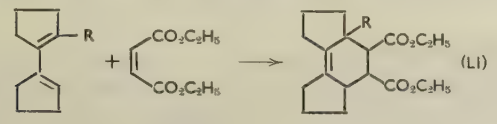
Cette décomposition constitue un fait très nouveau et la formation du produit déshydrogéné est assez remarquable, car généralement la décomposition d'un produit d'addition de l'anhydride maléique et d'un diène redonne les produits de départ.

Ce type de décomposition peut se produire aussi sur les composés de structure B, comme nous l'avons observé dans le cas où R = C_4H_9, après un chauffage de trois heures à 300° sous la pression atmosphérique.



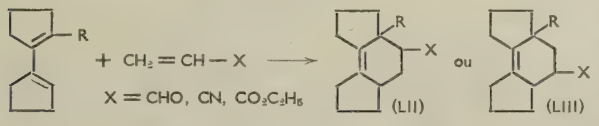
e) Nous avons aussi effectué la condensation des alkyl

(et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles avec le maléate d'éthyle mais après de nombreuses rectifications nous n'isolons qu'un seul produit (LI) comme il ressort de l'étude des spectres infrarouges; l'isomérie par migration de la double liaison ne s'effectuerait donc qu'avec l'anhydride maléique.

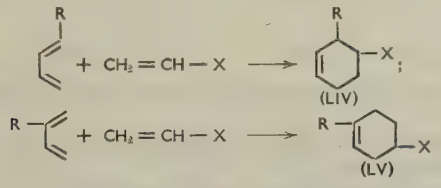


B. — Les alkyl (et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles se condensent avec l'acroléine, l'acrylonitrile et l'acrylate d'éthyle; on opère en autoclave en présence d'hydroquinone et en atmosphère d'azote. Les rendements sont assez variables, quoiqu'acceptables, en raison de la polymérisation. C'est avec l'acrylonitrile que la polymérisation est la plus importante et le rendement de la synthèse diénique est au maximum de 60 %.

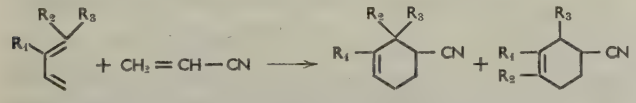
La détermination de la structure des produits d'addition pose des problèmes délicats. Deux formules sont en effet possibles : (LII) et (LIII).



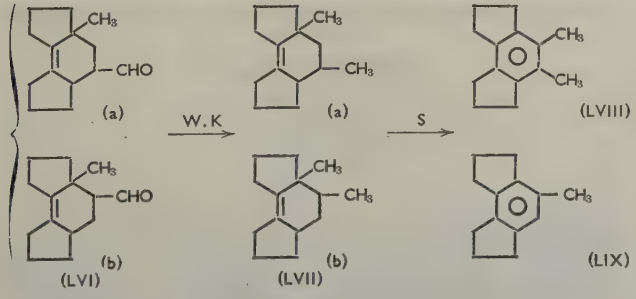
Nazarov et ses collaborateurs ont essayé de déterminer le sens de l'addition de la synthèse de Diels-Alder avec des diènophiles dissymétriques. Dans une première série de mémoires (56, 57) ils montrent que la synthèse diénique entre les alkyl-1 butadiènes et les dérivés acryliques s'oriente vers le type de dérivé « *ortho* » (LIV), alors qu'avec les alkyl-2 butadiènes c'est le dérivé « *para* » (LV) qui prédomine :



Avec les dialkyl-1,1 butadiènes au cours de l'addition avec l'acrylonitrile il se forme surtout le dérivé « *ortho* » accompagné parfois d'une migration d'un radical sur un carbone voisin (58) :



Dans le cas où X = CHO et R = CH_3, nous avons pu vérifier la structure exacte du produit d'addition. Le carbure (LVII) résultant de la réduction du formyl-4 méthyl-3*a* décahydro as-indacène (LVI) selon Wolf-Kishner a été soumis à l'action déshydrogénante du soufre, afin d'aromatiser le noyau cyclohexénique.



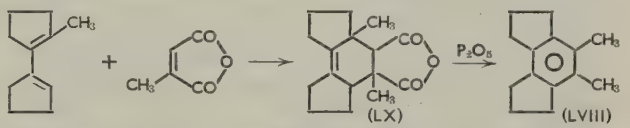
En effet si ce carbure possède la structure (LVII *a*), la déshydrogénation doit s'effectuer avec migration du radical de la position 3*a* à la position 4 (59) ; s'il possède la structure (LVII*b*) l'aromatisation ne peut s'effectuer qu'avec élimination du radical placé en 3*a*. L'expérience montre qu'on obtient avec un médiocre rendement un dérivé aromatique liquide, il ne s'agit donc pas du diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LVIII) car celui-ci est cristallisé, mais plutôt du méthyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LIX) ; ceci confirme donc la structure (LVI *a*). La même démonstration a été faite avec R = C_6H_5.

D'autre part la formation des dérivés cristallisés (dinitro-2,4 phénylhydrazones et semicarbazones) des formyl-4 alkyl-3*a* décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène s'avère d'autant plus difficile que le radical R est plus encombrant ; pour R = CH_2 — C_6H_5 il nous a été impossible d'obtenir la semicarbazone. Ceci indique un encombrement stérique important, parfaitement compatible avec la structure (LVI *a*). Nos conclusions sont donc en excellent accord avec celles formulées par Nazarov.

Les radicaux CN et $CO_2C_2H_5$ possèdent le même caractère électronique que le radical CHO, par conséquent lors des condensations des alkyl-2 bicyclopentène-1 yles avec l'acrylate d'éthyle ou l'acrylonitrile c'est le produit de structure (LII) qui se forme ; d'ailleurs nous avons aussi constaté l'influence de l'empêchement stérique dans l'hydrolyse des nitriles. Pour R = CH_3 le nitrile est hydrolysé en amide avec un rendement de 85 % après 18 h de reflux en présence de potasse hydro-alcoolique ; pour R = C_2H_5 il faut employer la potasse alcoolique pour obtenir les mêmes résultats ; pour R = C_4H_9 les conditions ne sont pas suffisamment énergiques ; l'utilisation de la potasse glycolique donne un faible rendement. Enfin, lorsque R = C_6H_5 ou CH_2 — C_6H_5, après 40 h de reflux dans la potasse glycolique, l'hydrolyse est négligeable.

Il est bien entendu que ces conclusions n'excluent pas la présence en quantité minime du produit de structure (LIII), comme l'indique l'abaissement des points de fusion des seconds jets de cristallisation des dinitro-2,4 phénylhydrazones, mais cet isomère n'a pas été isolé.

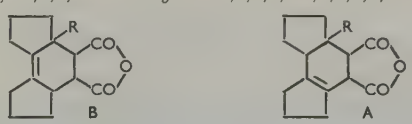
L'hypothèse de Nazarov, déjà confirmée par l'étude de nos produits, a été encore vérifiée lors de la synthèse diénique entre le méthyl-2 bicyclopentène-1 yle et l'anhydride citraconique ; après traitement par l'anhydride phosphorique du produit d'addition (LX) nous avons en effet obtenu le diméthyl-4,5 hexahydro as-indacène (LVIII).



Au cours de ce chapitre nous avons donc montré que les produits d'addition des alkyl (et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles et de l'anhydride maléique sont stables ; qu'il se produit une isomérisation partielle de la double liaison, phénomène qu'on ne constate pas au cours des condensations avec le maléate d'éthyle. De plus la décomposition thermique des adducts maléiques est très nouvelle. Enfin nous avons déterminé le sens de l'addition de ces diènes avec les dérivés acryliques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Anhydrides des acides dicarboxy-4,5 alkyl (ou aryl)-3 a décahydro-1,2, 3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 et décahydro-1a,1,2,3,3 a,4,5,6,7,8 as-indacène.



Une demi-molécule d'alkyl-2 bicyclopentène-1 yle, 54 g (M/2 + 10 %) d'anhydride maléique et 200 cm³ de benzène sont

placés dans un ballon de 500 cm³ et portés à reflux pendant 5 à 6 h. Le benzène est chassé et le résidu distillé sous pression réduite; en tête on recueille un peu d'anhydride maléique et le diène n'ayant pas réagi. La fraction correspondant au produit d'addition est rectifiée à plusieurs reprises jusqu'à séparation de deux isomères. Dans le tableau VI nous avons rassemblé les constantes et analyses des anhydrides (Rdt moyen = 80-85 %).

Décomposition thermique de l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 butyl-3 a décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène.

Dans un ballon de 100 cm³, surmonté d'un tube de verre en guise de réfrigérant, on chauffe pendant 3 h à 300° 30 g d'anhydride; la masse noircit progressivement alors qu'un liquide

TABLEAU VI. — *Constantes et analyses des anhydrides.*

R	Formule brute	Isomère	Rdt %	E_{mm}	n_D^t	Analyse			
						C %		H %	
						Tr.	Calc.	Tr.	Calc.
CH_3	$C_{15}H_{18}O_3$	A	20	$184\text{-}185_{12}$	$1{,}5223^{19}$	73,1	73,17	7,8	7,31
		B	80	$206\text{-}207_{11}$	$1{,}5338^{18}$	73,1		7,55	
C_2H_5	$C_{16}H_{20}O_3$	A	25	$189\text{-}190_{12}$	$1{,}5207^{18}$	73,65	73,84	8,15	7,69
		B	75	214_{12}	$1{,}5296^{18}$	73,1		7,85	
C_4H_9	$C_{18}H_{24}O_3$	A	25	$200\text{-}202_{14}$	$1{,}5130^{13}$	74,9	75,00	8,7	8,33
		B	75	230_{15}	$1{,}5240^{13}$	75,2		8,75	
C_6H_5	$C_{20}H_{20}O_3$	A	17	$215\text{-}220_{14}$		78,8	77,92	6,80	6,59
		B	83	$258\text{-}260_{14}$	F = 161°	77,75		6,65	
$CH_2 — C_6H_5$	$C_{21}H_{22}O_3$	B		$275\text{-}285_{20}$	$1{,}5720^{18}$	78,15	78,26	7,05	6,83

Dans le cas où R = $CH_2 — C_6H_5$, à la première distillation on isole une fraction dont le point d'ébullition, environ 230° sous 21 mm, correspond à l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 benzyl-3*a* décahydro-1*a*,1,2,3,3*a*,4,5,6,7,8; mais au cours de la rectification cette fraction se décompose alors que la pression augmente; on recueille en tête un produit cristallisé, puis un liquide mobile dont le point d'ébullition est identique à celui du benzyl-2 bicyclopentène-1 yle, et enfin l'isomère B souillé d'un second produit cristallisé.

Le premier produit cristallisé fond à 119°; il donne un dérivé cristallisé F = 150° après chauffage avec l'aniline; la littérature indique pour l'anhydride succinique F = 120° et pour l'acide succinanilique F = 150°.

La fraction correspondant au diène est chauffée pendant 1 h avec une solution de soude à 10 % pour éliminer les produits acides; Après extraction à l'éther, séchage sur Cl_2Ca, élimination du solvant et distillation, on obtient un carbure dont le spectre infrarouge et les constantes physiques sont en bon accord avec ceux du benzyl-2 bicyclopentène-1 yle.

Le produit cristallisé distillant avec le produit d'addition est peu soluble dans l'éther et après recristallisation dans le toluène il fond à 260°.

Analyse: Calc. %: C 73,68 H 5,26.
Tr. : 73,5 5,6.

Pour l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène, obtenu par déshydrogénation du produit d'addition du bicyclopentène-1 yle et de l'anhydride maléique, le point de fusion est 260°.

Le spectre infrarouge confirme bien la structure aromatique: ν_{CO} = 1 830 et 1 770 cm^{-1}; $\nu_{=}$ = 1 605 cm^{-1}.

Chauffé avec de la résorcine, en présence de chlorure de zinc, ce second produit cristallisé donne bien, en milieu basique, la fluorescence caractéristique des anhydrides du type phtalique.

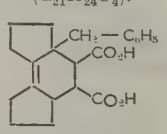
commence à refluer. Après distillation on isole deux fractions principales:

1) 5,5 g entre 130 et 140°, sous 20 mm.
2) 12 g entre 230 et 270°.

La fraction 1 contient un liquide identifié avec le butyl-2 bicyclopentène-1 yle et un produit cristallisé identifié avec l'anhydride succinique.

Après reprise de la fraction 2 à l'éther, un produit cristallisé se sépare; après recristallisation dans l'anhydride acétique il fond à 260°; chauffé avec la résorcine en présence de chlorure de zinc il donne une fluorescéine. Le produit cristallisé est donc l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 hexahydro as-indacène. Par distillation de la solution éthérée on obtient un produit visqueux dont l'indice de réfraction est voisin de celui du produit de départ.

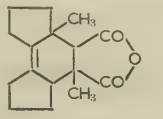
dicarboxy-4,5 Benzyl-3 a décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{21}H_{24}O_4$).



C'est le seul diacide de la série qui est cristallisé: F = 273° (acétone-benzène).

Analyse: Calc. %: C 74,12 H 7,06
Tr. : 74,05 7,60.

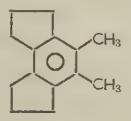
Anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 diméthyl-3 a,5 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{16}H_{20}O_3$).



Dans un ballon de 150 cm³ on porte à reflux pendant 20 h, 20 g de méthyl-2 bicyclopentène-1 yle, 15 g d'anhydride citraconique et 50 cm³ de benzène. Au cours de la distillation on recueille d'abord l'excès d'anhydride citraconique et le diène n'ayant pas réagi, puis le produit d'addition : $Eb_{16} = 208°$ (Rdt = 48 %).

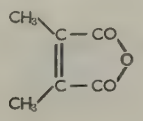
Analyse : Calc. % : C 73,84 H 7,69
Tr. : 73,8 8,2.

Diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{14}H_{18}$).



15 g de l'anhydride précédent ont été traités par 6,5 g de P_2O_5 suivant la méthode décrite au second chapitre de la troisième partie de notre thèse; on obtient, avec un rendement de 33 %, un carbure cristallisé, F = 67°; littérature F = 69° (10 *a*).

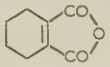
Anhydride pyrocinchonique.



Pour avoir le spectre infrarouge de cet anhydride nous avons été amenés à en préparer; le méthylacétylacétate d'éthyle est obtenu suivant la technique décrite par Mistryukov (60); pour la formation de la cyanhydrine, la déshydratation de celle-ci et l'hydrolyse du nitrile-ester nous avons utilisé la méthode de Mowry (61).

F = 95-96°.
Spectre infrarouge : ν_{CO} = 5,4 μ, 5,52 μ et 5,7 μ; $\nu_{C=C}$ = 6 μ.

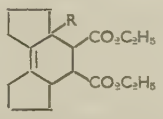
Anhydride de l'acide dicarboxy-1,2 cyclohexène-1.



Nous l'avons préparé, pour déterminer son spectre infrarouge, suivant la méthode de Bailey (62).

F = 71°.
Spectre infrarouge : ν_{CO} = 5,45 μ et 5,7 μ; $\nu_{C=C}$ = 6 μ.

Alkyl (ou aryl)-3 a dicarbéthoxy-4,5 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène.



La technique suivante est employée pour tous les alkyl (et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles. Une demi-molécule de diène, 100 g (M/2 + 15 %) de maléate d'éthyle et 100 cm³ d'anisol sont placés dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant ascendant. Après un temps de reflux qui varie entre 50 et 90 h, selon le radical, on chasse le solvant, le maléate d'éthyle en excès et le diène n'ayant pas réagi, puis distille le résidu. Après de nombreuses rectifications très soignées et fractionnement tous les degrés, sur un intervalle de température de 5-10°, les spectres infrarouges effectués sur toutes les fractions sont identiques; le produit est donc homogène.

Nous avons rassemblé dans le tableau VII, les constantes et analyses des diesters.

TABLEAU VII. — *Constantes et analyses des diesters.*

R	Formule brute	Temps de chauffage	Rdt %	E_{mm}	d_4^t	n_D^t	Analyse C % Tr.	Analyse C % Calc.	Analyse H % Tr.	Analyse H % Calc.
CH_3	$C_{19}H_{28}O_4$	48 h	72	$199°_{13}$	$1,087^{17}$	$1,5000^{18}$	71,25	71,25	8,85	8,75
C_2H_5	$C_{20}H_{30}O_4$	43 h	63	$207°_{15}$	$1,080^{18}$	$1,5010^{17}$	71,4	71,86	8,85	8,98
C_4H_9	$C_{22}H_{34}O_4$	43 h	74	$218°_{14}$	$1,059^{18}$	$1,4960^{18}$	72,8	72,92	9,35	9,39
C_6H_5	$C_{24}H_{30}O_4$	60 h	66	$241°_{12}$		$1,5430^{16}$	75,8	75,39	7,95	7,85
$CH_2-C_6H_5$	$C_{25}H_{32}O_4$	92 *h*	65	$250°_{13}$		$1,5355^{16}$	75,8	75,75	8,05	8,08

Condensation des alkyl-2 bicyclopentène-1 yles et des aryl-2 bicyclopentène-1 yles avec les dérivés acryliques.

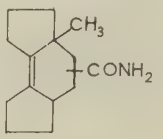
Toutes les condensations entre l'acroléine, l'acrylonitrile, l'acrylate d'éthyle et les diènes ont été effectuées dans un autoclave en acier. Le diène y est placé avec le diénophile (quantité calculée + 50 %); le mélange est stabilisé par un peu d'hydroqui-

none et on évite la formation importante de dérivés polyacryliques en opérant en atmosphère d'azote. La bombe est chauffée au bain d'huile, pendant plusieurs heures à des températures comprises entre 140 et 200°; nous avons constaté que les meilleurs rendements étaient obtenus par chauffage rapide à des températures de 200°. On laisse refroidir, ouvre la bombe, transvase le résidu parfois visqueux dans un ballon à distiller et rince le matériel avec un peu d'éther. On élimine les fractions volatiles, puis distille et rectifie le produit d'addition.

Dans le tableau VIII, nous avons rassemblé les constantes et analyses des produits préparés.

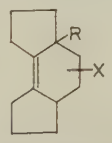
Dans les tableaux IX et X nous avons groupés les points de fusion et analyses des dérivés cristallisés des formyl-4 alkyl (ou aryl)-3 *a* décahydro-1,2,3,3 *a*,4,5,5 *a*,6,7,8 as-indacène.

carboxamido-(4,5) Méthyl-3 a décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{14}H_{21}NO$).



Dans un ballon de 100 cm³, on chauffe à reflux pendant 18 h, 3 g de nitrile, 10 cm³ d'éthanol et 30 cm³ d'une solution de potasse 6 N. L'alcool est chassé et l'amide filtré (Rdt = 75 %)

TABLEAU VIII. — *Constantes et analyses des produits répondant à la formule*



R	X	Formule brute	Conditions opératoires	Rdt %	E_{mm}	d_4^t	n_D^t	Analyse C % Tr.	Analyse C % Calc.	Analyse H % Tr.	Analyse H % Calc.	Analyse N % Tr.	Analyse N % Calc.
CH_3	CHO	$C_{14}H_{20}O$	150° 4 h	70	$167\text{-}170°_{27}$	$1{,}039^{15}$	$1{,}5238^{16}$	81,2	82,35	10,0	9,80		
	CN	$C_{14}H_{19}N$	150° 3 h 1/2	55	$173\text{-}175°_{23}$	$1{,}016^{21}$	$1{,}5185^{21}$	83,4	83,58	9,55	9,45	7,4	6,96
	$CO_2C_2H_5$	$C_{16}H_{24}O_2$	145° 4 h	55	$173\text{-}175°_{18}$	$1{,}043^{15}$	$1{,}5070^{15}$	77,45	77,42	9,75	9,67		
C_2H_5	CHO	$C_{15}H_{22}O$	150° 4 h	70	$170\text{-}173°_{19}$	$1{,}030^{19}$	$1{,}5234^{19}$	81,7	82,57	10,0	10,09		
	CN	$C_{15}H_{21}N$	150° 5 h	60	$201°_{37}$	$1{,}015^{20}$	$1{,}5189^{21}$	83,15	83,72	9,75	9,77	6,65	6,51
	$CO_2C_2H_5$	$C_{17}H_{26}O_2$	160° 7 h	60	$187\text{-}189°_{22}$	$1{,}033^{15}$	$1{,}5060^{15}$	78,35	77,86	10,25	9,92		
C_4H_9	CHO	$C_{17}H_{26}O$	170° 3 h	80	$185\text{-}189°_{18}$	$1{,}005^{19}$	$1{,}5165^{19}$	82,25	82,92	10,15	10,57		
	CN	$C_{17}H_{25}N$	150° 6 h	55	$201\text{-}202°_{24}$	$0{,}991^{19}$	$1{,}5129^{19}$	84,1	83,95	10,65	10,28	5,7	5,76
	$CO_2C_2H_5$	$C_{19}H_{30}O_2$	210° 3 h	80	$204\text{-}206°_{21}$	$1{,}012^{15}$	$1{,}5020^{15}$	78,25	78,62	10,35	10,34		
C_6H_5	CHO	$C_{19}H_{22}O$	185° 5 h	67	$223\text{-}225°_{21}$	$1{,}098^{19}$	$1{,}5710^{19}$	85,70	85,71	8,90	8,25		
	CN	$C_{19}H_{21}N$	150° 6 h	53	$223°_{18}$ F = 70-71°		$1{,}5688^{18}$	86,40	86,69	8,1	7,98	5,60	5,32
	$CO_2C_2H_5$	$C_{21}H_{26}O_2$	170° 8 h	65	$224\text{-}225°_{17}$ F = 71,5°	$1{,}078^{15}$	$1{,}5522^{15}$	81,1	81,29	8,45	8,39		
$CH_2 — C_6H_5$	CHO	$C_{20}H_{24}O$	180-200° 3 h	90	$233\text{-}235°_{22}$	$1{,}092^{19}$	$1{,}5640^{20}$	84,15	85,71	8,7	8,57		
	CN	$C_{20}H_{23}N$	180° 7 h	75	$245\text{-}248°_{23}$		$1{,}5623^{19}$	86,8	86,64	8,8	8,30	5,1	5,05
	$CO_2C_2H_5$	$C_{22}H_{28}O_2$	190° 7 h	80	$231\text{-}234°_{16}$	$1{,}083^{15}$	$1{,}5463^{15}$	81,05	81,48	8,70	8,64		

Dérivés cristallisés des aldéhydes

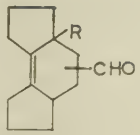


TABLEAU IX. — *Dinitro-2,4 phénylhydrazones :*

R	Formule brute	F_{inst}	Analyse					
			C %		H %		N %	
			Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.
CH_3	$C_{26}H_{24}N_4O_4$	177°	62,8	62,50	6,25	6,25	14,55	14,58
C_2H_5	$C_{21}H_{26}N_4O_4$	148°	62,95	63,31	6,35	6,53	13,8	14,07
C_4H_9	$C_{23}H_{30}N_4O_4$	172°	64,55	64,79	7,1	7,04	13,3	13,15
C_6H_5	$C_{25}H_{26}N_4O_4$	161°	67,1	67,25	6,1	5,83	13,0	12,55
$CH_2 — C_6H_5$	$C_{26}H_{28}N_4O_4$	197°	68,2	67,83	6,0	6,09	12,15	12,18

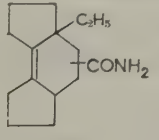
TABLEAU X. — *Semicarbazones :*

R	Formule brute	F_{inst}	Analyse					
			C %		H %		N %	
			Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.
CH_3	$C_{15}H_{23}N_3O$	244,5°	68,65	68,96	9,1	8,81	16,3	16,09
C_6H_5	$C_{20}H_{25}N_3O$	229,5°	74,2	74,30	8,1	7,74	12,7	13,00

Après plusieurs recristallisations dans l'alcool absolu on obtient de beaux cristaux d'amide : F = 197°.

Analyse : Calc. % : C 76,71 H 9,59 N 6,39
Tr. : 76,35 9,6 6,45.

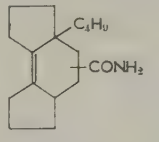
carboxamido-(4,5) Éthyl-3 a décahydro-1,2,2,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{15}H_{23}NO$).



En opérant suivant la méthode décrite ci-dessus on obtient l'amide avec un rendement de 75 %. F = 164-165°.

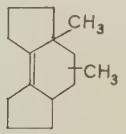
Analyse : Calc. % : C 77,25 H 9,87 N 6,00
Tr. : 76,6 9,6 5,75.

carboxamido-(4,5) Butyl-3 a décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,78, as-indacène ($C_{17}H_{27}NO$).



La méthode décrite pour les homologues précédents n'est pas suffisamment énergique. Il a fallu remplacer l'éthanol par le glycol éthylénique et chauffer à reflux pendant 35 h. On obtient un produit souillé de nombreuses impuretés colorées qu'il n'a pas été possible d'éliminer au cours des recristallisations. F = 130-140° environ.

Diméthyl-3a, (4,5)-décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{14}H_{22}$).



Nous avons réalisé la réduction du formyl-4 méthyl-3 *a* décahydro as-indacène suivant la méthode de Wolff-Kishner (52); le rendement en carbure est de 84 %. Après rectification sur sodium il présente les constantes suivantes: $Eb_{18} = 126°$; $d_4^{19,5°} = 0,940$; $n_D^{19,5°} = 1,5095$.

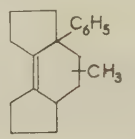
Analyse: Calc. %: C 88,42 H 11,57
Tr. : 88,65 11,70.

Tentative de déshydrogénation par le soufre:
Dans un claisen de 50 cm³ on place 15,5 g du carbure précédent et 5,3 g de soufre. Après 30 mn de chauffage à 250° on distille et recueille 9,6 g. Cette fraction rectifiée sur sodium en donne deux autres:

6,3 g $Eb_{18} = 120\text{-}137°$ $n_D^{18,5°} = 1,5178$
et 1,6 g $Eb_{18} = 137\text{-}147°$ $n_D^{18,5°} = 1,5450$.

La première fraction est constituée essentiellement du produit de départ; l'indice de réfraction de la seconde indique une aromatisation, il s'agit sans doute d'une petite quantité de méthyl-4 hexahydro as-indacène (LIX).

Méthyl-(4,5) phényl-3 a décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène ($C_{19}H_{24}$).



Il est préparé selon la méthode citée plus haut, à partir du formyl-(4,5) phényl-3 *a* décahydro as-indacène. Rdt = 89 %.
$Eb_{17} = 192\text{-}194°$; $d_4^{17} = 1,029$; $n_D^{17} = 1,5655$.

Analyse: Calc. %: C 90,47 H 9,52
Tr. : 90,0 10,0.

Tentative de déshydrogénation par le soufre:

A partir de 18 g de carbure et 4,6 g de soufre on ne recueille que 8,7 g de distillat; il reste un résidu très important. Après rectification sur sodium on isole une fraction de 5,3 g, distillant entre 191 et 212° sous 22 mm, non homogène, dont l'indice de réfraction est compris entre 1,5682 et 1,5722 à 19°. L'aromatisation est donc négligeable.

TROISIÈME PARTIE

PRÉPARATION DE DÉRIVÉS HEXAHYDRO-1,2,3,6,7,8 *as*-INDACÉNIQUES

Les dérivés hexahydro as-indacéniques n'ont jamais fait l'objet d'une étude approfondie; soit, parce qu'ils n'étaient obtenus qu'après de longues séries de cyclisation avec des rendements très médiocres; soit, parce que les méthodes de déshydrogénation des dérivés décahydro-1,2,3,3 *a*,4,5, 5 *a*,6,7,8 as-indacéniques n'ont été appliquées qu'à un très petit nombre de composés.

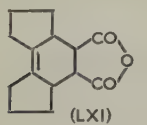
Au cours de notre troisième partie nous montrerons qu'il est très facile d'obtenir les hexahydro as-indacènes par déshydrogénation au moyen du soufre, des dérivés décahydro as-indacèniques que nous avons préparé par synthèse diénique (voir 2e partie).

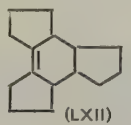
L'action de l'anhydride phosphorique sur les anhydrides des acides dicarboxy-4,5 alkyl-3*a* décahydro-1,2,3,3*a*,4,5, 5*a*,6,7,8 as-indacène provoque, après décarbonylation, l'aromatisation du noyau cyclohexènique et la migration du radical en position 4. Nous avons là une méthode pour synthétiser les alkyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacènes. Ces derniers ont pu être identifiés complètement par comparaison avec des corps que nous avons obtenus par d'autres méthodes. La méthode de préparation des aryl-4 hexahydro as-indacènes par P_2O_5 n'est plus valable, car lorsque le radical est aromatique, elle se complique d'une cyclisation. Les aryl-4 hexahydro as-indacènes ont alors été préparés par la méthode de déshydrogénation.

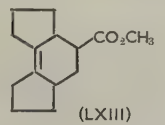
Nous avons partagé cette étude en deux chapitres, suivant que nous faisons appel à la déshydrogénation par le soufre, ou à l'aromatisation par P_2O_5.

CHAPITRE PREMIER

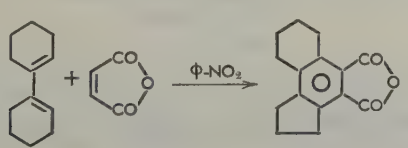
A notre connaissance trois dérivés décahydro as-indacèniques, seulement, ont été déshydrogénés. Les auteurs utilisent des méthodes très diverses. Greidinger et Ginsburg (9) ont déshydrogéné l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 décahydro as-indacène (LXI) par le N-bromosuccinimide; Sen Gupta (11) a effectué cette réaction sur le triméthylène-4,5 décahydro as-indacène (LXII) avec le sélénium et Arnold (8) sur le carbométhoxy-4 décahydro as-indacène (LXIII) avec le charbon palladié.


(LXI)


(LXII)


(LXIII)

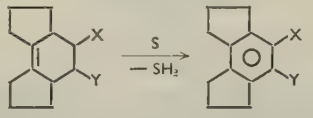
L'utilisation du nitrobenzène pouvait être intéressante car Bergmann et Jackman (63) ont montré que les réactions de Diels-Alder effectuées dans ce solvant entre différents diènes, en particulier le bicyclohexène-1 yle, et l'anhydride maléique, fournissent directement le produit déshydrogéné :



Mais cette réaction appliquée à la condensation du bicyclopentène-1 yle et de l'anhydride maléique ne donne que le produit normal d'addition.

Bien que le soufre et le sélénium aient été souvent utilisés pour déshydrogéner les produits d'addition du bicyclohexène-1 yle avec divers diènophiles (64), il ressort que l'emploi du soufre nécessitant une température assez peu élevée (250°) est souvent préférable (59); d'autre part il est facile d'éviter l'action secondaire de l'acide sulfhydrique provenant de la réaction, en opérant une légère dépression dans l'appareil.

Pour déshydrogéner les produits d'addition du bicyclopentène-1 yle et de divers diènophiles, nous avons donc utilisé la méthode au soufre; mais alors que les auteurs préconisent un chauffage de plusieurs heures à 250-280° (57), nous avons constaté qu'après 30 mm de chauffage la réaction était terminée.

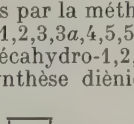


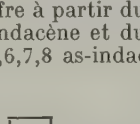
XY = CO — O — CO et X = $CO_2C_2H_5$, CN, $CO_2C_2H_5$, CHO, CH_2OH, CH_3. Y = $CO_2C_2H_5$, H

Dans le cas où Y = H et X = CN ou $CO_2C_2H_5$ le rendement est de l'ordre de 85 %. Lors de la déshydrogénation de l'aldéhyde (Y = H, X = CHO) ou de l'alcool (Y = H, X = CH_2OH) le rendement est plus faible, à cause de la formation de produits secondaires soufrés. Pour obtenir l'alcool avec une grande pureté, il est préférable d'hydrogéner l'aldéhyde, par le borohydrure de potassium.

L'hydrolyse du nitrile en amide est très difficile et nous avons dû employer la méthode à l'eau oxygénée. Par contre l'hydrolyse de l'amide en acide est relativement facile; cet acide a d'ailleurs aussi été obtenu par oxydation permanganique de l'aldéhyde ou saponification de l'ester. Nous trouvons pour le carboxy-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène un point de fusion de 211,5° alors que Arnold (8) indique 200-202°.

Le phényl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LXIV) et le phényl-4 méthyl-5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LXV) que nous ne pouvons pas obtenir par l'action de P_2O_5 sur les produits d'addition du phényl-2 bicyclopentène-1 yle et des anhydrides maléique et citraconique, ont été préparés par la méthode au soufre à partir du phényl-4 décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène et du phényl-4 méthyl-5 décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène obtenus par synthèse diénique.


(LXIV)


(LXV)

Ils ont été débarrassés de leurs impuretés sulfurées par mise en contact avec le nickel de Raney pendant 15 h sous une pression de 60 kg/cm². Les rendements sont de 85 %.

Les carbures (LXIV) et (LXV) sont des liquides très visqueux possédant une fluorescence bleu-indigo.

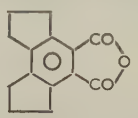
La déshydrogénation par le soufre des produits d'addition du bicyclopentène-1 yle et de divers philodiènes semble une excellente méthode de préparation de dérivés hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacèniques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthode générale de déshydrogénation.

Dans un ballon de Claisen de 100 cm³ équipé pour une distillation sous pression réduite on place le dérivé décahydro-1,2,3,3 *a*, 4,5,5 *a*,6,7,8 as-indacénique et la quantité théorique de soufre en poudre. La température est élevée progressivement et à partir de 170° le dégagement d'acide sulfhydrique commence à être sensible; on porte alors la température à 250-270° tout en faisant une légère dépression dans l'appareil pour faciliter le départ de SH_2 et éviter qu'il ne réagisse avec le produit de départ ou avec le produit formé. Après 20 à 30 mn de chauffage on distille le résidu sous pression réduite, sauf dans le cas de l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène où le résidu est recristallisé dans l'anhydride acétique. Les déshydrogénats cristallisés sont purifiés par plusieurs recristallisations; ceux qui sont liquides (carbures) sont mis en contact avec le nickel de Raney, sous pression d'hydrogène, pour éliminer les impuretés sulfurées.

Anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{14}H_{12}O_3$).



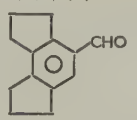
Par déshydrogénation, suivant la méthode décrite, de 3 g d'anhydride décahydrogéné on obtient le produit attendu avec un rendement de 90 %.

Après recristallisation dans l'anhydride acétique et sublimation le produit fond à 260°; littérature F = 265° (toluène) (9).

N-*Phénylimide.* ($C_{20}H_{17}NO_2$) : F = 172,5° (éthanol).

Analyse : Calc. % : C 79,20 H 5,61 N 4,62
Tr. : 79,0 5,55 4,5.

Formyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{14}O$).



Eb_{19} = 185°; F = 41,5° (éthanol). Rdt = 60 %.

Analyse : Calc. % : C 83,87 H 7,52
Tr. : 83,05 7,4.

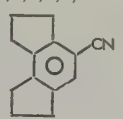
Dinitro-2,4 phénylhydrazone ($C_{19}H_{18}N_4O_4$).
Poudre jaune-orangé, F = 273,5° (benzène-alcool).

Analyse : Calc. % : C 62,29 H 4,92 N 15,30
Tr. : 61,9 5,2 15,35.

Semicarbazone ($C_{14}H_{17}NO_3$) : F = 247° (éthanol à 60 %).

Analyse : Calc. % : C 69,13 H 6,99 N 17,28
Tr. : 68,75 7,0 17,55.

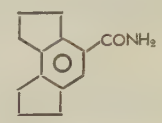
Cyano-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{13}N$).



Eb_{27} = 195-200°; F = 66,5° (éthanol). Rdt = 80 %.

Analyse : Calc. % : C 85,25 H 7,10 N 7,65
Tr. : 84,8 7,15 7,75.

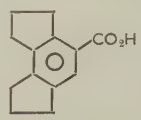
Carboxamido-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{15}NO$).



Dans un ballon de 100 cm³ on place 4 g de cyano-4 hexahydro as-indacène, 9 cm³ d'eau oxygénée à 30 %, 12 cm³ d'éthanol et 1 cm³ de solution de soude à 15 %. La réaction s'opère en chauffant le mélange pendant 3 h à 50°, au bain-marie. Le nitrile disparaît et l'amide cristallise; par filtration on recueille 3,93 g d'amide (Rdt = 89 %) qui après recristallisation dans une solution hydroalcoolique fond en perdant de l'eau à 135°; l'amide s'obtient à l'état anhydre après recristallisation dans le toluène, F = 222°.

Analyse : Calc. % : C 77,61 H 7,46 N 6,96
Tr. : 77,1 7,4 7,0.

Carboxy-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{14}O_2$).



a) *Oxydation du formyl-4 hexahydro as-indacène :*

1,450 g d'aldéhyde est dissous dans un mélange de 25 cm³ d'acétone et 10 cm³ d'eau, puis on ajoute une solution de 0,8 g de permanganate de potassium dans 15 cm³ d'eau; la température s'élève jusqu'à 35°. Après décoloration complète (20 mn) le bioxyde de manganèse est filtré et lavé avec une solution de soude à 10 %; l'acide précipite par addition d'acide sulfurique à 15 %; une fois filtré et séché le précipité pèse 0,870 g (Rdt = 55 %).

F = 211,5° (acétone); littérature, F = 202° (8).

Analyse : Calc. % : C 77,23 H 7,93
Tr. : 76,35 7,55.

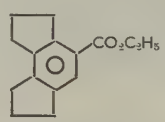
b) *Hydrolyse du carboxamido-4 hexahydro as-indacène :*

Dans un ballon de 100 cm³ on place 0,4 g d'amide, 10 cm³ d'éthanol et 30 cm³ de potasse 7 N. Après 26 h de reflux l'alcool est chassé et l'amide, non hydrolysé, filtré (0,210 g). L'acidification de la couche aqueuse donne après filtration 0,190 g d'acide. Après recristallisation dans l'acétone il fond à 211,5°.

c) *Saponification du carbéthoxy-4 hexahydro as-indacène :*

Dans un erlen meyer de 100 cm³ on place 1 g d'ester et 15 cm³ d'une solution de potasse (N) dans le diéthylène glycol. Après 2 h de chauffage à 80-100° on ajoute 30 cm³ d'eau et acidifie par une solution d'acide sulfurique à 15 %. Le précipité est filtré et séché (0,870 g); le rendement est quantitatif. F = 210° (acétone).

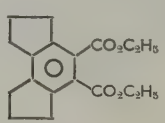
Carbéthoxy-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{15}H_{18}O_2$).



Eb_{24} = 205-210°; F = 50-50,5° (acétone) Rdt = 85 %.

Analyse : Calc. % : C 78,26 H 7,82
Tr. : 77,90 7,85.

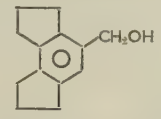
Dicarbéthoxy-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{18}H_{22}O_4$)



Eb_{25} = 240-250°; F = 68-69° (éthanol); Rdt = 82 %

Analyse : Calc. % : C 71,52 H 7,28
Tr. : 71,55 7,3.

Méthylol-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{16}O$).



a) *Déshydrogénation du méthylol-4 décahydro as-indacène :*

A partir de 19,2 g (M/10) d'alcool décahydrogéné on obtient l'alcool hexahydrogéné avec un rendement de 65 %. Après plusieurs rectifications la fraction de 8 g distillant entre 180 et 187° sous 13 mm cristallise entièrement; l'alcool se présente sous un aspect cireux et fond vers 45°. Cette fraction contient encore des impuretés sulfurées mais la difficulté de la recristallisation rend la purification impossible, ceci nous a obligé à préparer l'alcool par d'autres méthodes.

b) *Hydrogénation du formyl-4 hexahydro as-indacène par l'hydrogène en présence de nickel de Raney :*

Dans une bombe en acier inoxydable de 250 cm³ on place 15,7 g d'aldéhyde, 100 cm³ d'éthanol et 5 g de nickel de Raney. Après remplissage d'hydrogène l'appareil est chauffé pendant 7 h à 120° (Pression max. 85 kg/cm²). Après refroidissement le catalyseur est filtré, l'éthanol chassé; la distillation du résidu permet d'isoler une fraction principale de 12 g, Eb_{20} = 190-196°.

Cette fraction très lente à cristalliser contient encore des traces d'aldéhyde non réduites. F = 50° environ.

c) *Hydrogénation du formyl-4 hexahydro as-indacène par le borohydrure de potassium :*

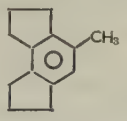
15 g d'aldéhyde sont réduits par 2 g de BH_4K suivant la méthode que nous avons décrite à propos de la préparation du cyclopentylidène-2 cyclopentanol. On isole après distillation une fraction de 10 g, Eb_{15} = 187-190°, qui cristallise au refroidissement, F = 63-64°. Après une recristallisation difficile dans l'éthanol, F=69,5-70°.

Analyse : Calc. % : C 82,98 H 8,51
Tr. : 82,10 8,95.

Phényluréthane ($C_{20}H_{21}NO_2$) : F = 114° (éthanol).

Analyse : Calc. % : C 78,17 H 6,84 N 4,56
Tr. : 78,3 7,35 4,7.

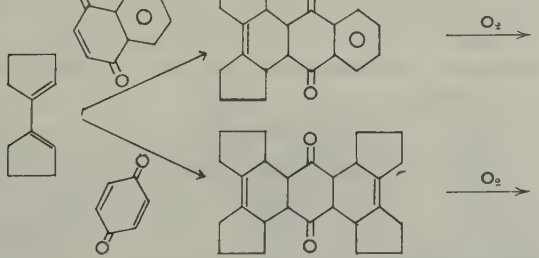
Méthyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{16}$).



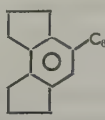
Il est obtenu avec un rendement de 70 %, suivant la méthode habituelle de déshydrogénation. Après rectification sur sodium le carbure présente les constantes suivantes :

Eb_{13} = 138,5-139,5°; d_4^{15} = 1,006; n_D^{15} = 1,5587.

Littérature : Eb_{16} = 144-144,5°; d_{20} = 0,999; n_D^{20} = 1,5542 (10 *a*).



Phényl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{18}H_{18}$).

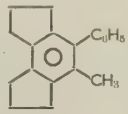


On le prépare par déshydrogénation avec un rendement de 87 %. La purification s'effectue en plaçant le distillat dans un autoclave pour hydrogénation sous pression avec 60 cm³ de benzène et 5 g de nickel de Raney; on chauffe alors sous pression d'hydrogène pendant 15 h à 105° (pression max. 80 kg/cm²). Le carbure est isolé après traitement suivant la méthode classique.

Eb_{18} = 222°; d_4^{17} = 1,076; n_D^{17} = 1,6206.

Analyse : Calc. % : C 92,30 H 7,69
Tr. : 92,0 8,10.

Phényl-4 méthyl-5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{19}H_{20}$).



Il est préparé et purifié selon la méthode indiquée ci-dessus. Eb_{19} = 214-220°; d_4^{20} = 1,060; n_D^{20} = 1,6000. Rdt = 84 %.

Analyse : Calc. % : C 91,93 H 8,07
Tr. : 91,7 8,4.

CHAPITRE II

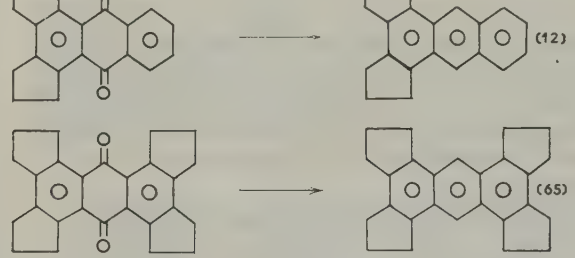
Action de l'anhydride phosphorique sur les anhydrides des acides dicarboxy-4,5 alkyl (et aryl)-3*a* décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 *as*-indacène.

Synthèse des alkyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 *as*-indacènes.

Le premier carbure de la série hexahydro as-indacènique a été préparé par Wallach (5) en crotonisant la cyclopentanone par l'acide chlorhydrique, c'est le triméthylène-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène(X).

Les travaux de Mayer (6) ont confirmé ce résultat par condensation, en milieu acide, de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone avec la cyclopentanone. L'emploi de la cyclohexanone lui a permis de préparer le tétraméthylène-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XI).

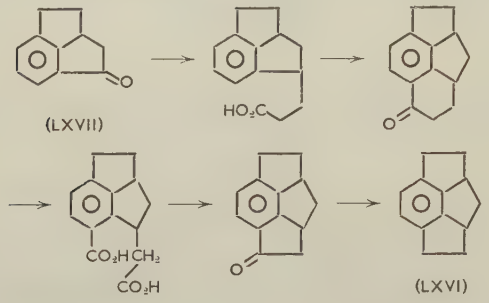
Entre temps Barry-Barnett (12) et Backer (65) avaient obtenu des carbures plus complexes en condensant le bicyclopentène-1 yle avec la naphtoquinone et la *p*-benzoquinone; les produits d'addition sont oxydés et les quinones résultantes sont réduites en carbures. Les schémas des différentes opérations sont les suivants :



Nous avons vu dans l'introduction de notre thèse que Fleisher (3) par condensation du dichlorure de l'acide diéthyl-2,2 malonique (V) avec le toluène et la tétraline avait préparé le tétraéthyl-2,2,7,7 dioxo-1,3 méthyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (VI) et le tétraméthyl-2,2,7,7 tétraméthylène-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (VII).

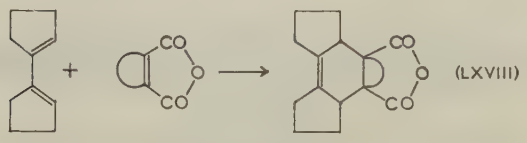
Nous avons vu aussi que Rapoport et Smolinsky (4) ont décrit la préparation de l'hexahydro-1,2,3,6,7,8

as-indacène (VIII) en partant de l'acide (*o*-éthyloïque) β phényl propionique (IX) et de plus celle du méthylène-1,8 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LXVI) à partir de la diméthylène-3,4 indanone (LXVII) :

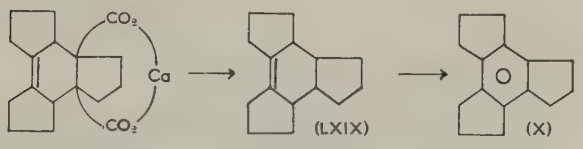


Ces réactions sont évidemment très longues et les rendements en carbures extrêmement faibles.

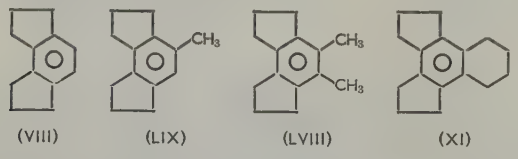
En 1954 deux laboratoires ont publié deux méthodes différentes de préparation de carbures hexahydro as-indacèniques à partir des produits d'addition dièniques (LXVIII) du bicyclopentène-1 yle avec des anhydrides du type maléique.



La méthode préconisée par Sen Gupta (11) est assez longue ; le sel de calcium du diacide correspondant à (LXVIII) est pyrolysé sur oxyde de calcium et le carbure (LXIX) est ensuite déshydrogéné sur sélénium. C'est ainsi qu'il a préparé le triméthylène-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (X) :



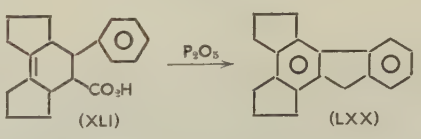
La méthode utilisée par Levina et ses collaborateurs (10) est beaucoup plus simple et a l'avantage de fournir directement le carbure déshydrogéné ; elle consiste à chauffer le produit (LXVIII) avec une quantité équimoléculaire d'anhydride phosphorique ; après départ d'oxyde de carbone, de gaz carbonique et d'eau la distillation du résidu permet d'isoler le carbure aromatique. Ils ont ainsi synthétisé l'hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (VIII), le méthyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LIX), le diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LVIII), le triméthylène-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8, as-indacène (X) et le tétraméthylène-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XI).



Les rendements sont généralement de l'ordre de 50 %.

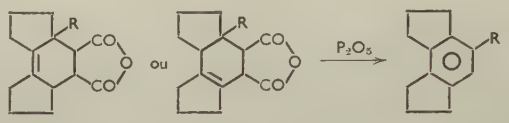
Cependant nous avons constaté que l'action de P_2O_5 sur le dicarboxy-4,5 décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène donnait le carbure VIII avec un rendement très supérieur.

L'application de cette méthode au produit d'addition du bicyclopentène-1 yle et de l'acide cinnamique (XLI), provoque une cyclisation en bicyclopenta-1,2,3,4 fluorène (LXX) (10 d).

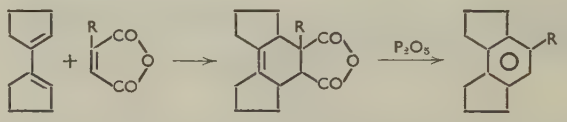


Il semble donc que l'action de P_2O_5 n'ait jamais été tentée sur des produits de synthèses dièniques effectuées à partir de diènes disubstitués en 1. Nous avons donc voulu l'employer sur les anhydrides des acides dicarboxy-4,5 alkyl (ou aryl)-3*a* décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène préparés par addition de l'anhydride maléique sur les alkyl (et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles.

Lorsque le radical R est aliphatique, P_2O_5 provoque l'élimination de la fonction anhydride, sous forme de gaz carbonique et d'oxyde de carbone et transforme le noyau cyclohexénique en noyau aromatique avec migration du radical sur le carbone en 4 ; quel que soit l'isomère traité le résultat est identique :

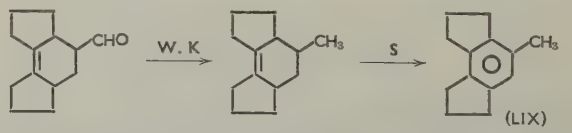


Cette réaction constitue une nouvelle synthèse intéressante des alkyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacènes qui, selon les travaux de Levina (10) ne pouvaient être préparés que par action de P_2O_5 sur les produits d'addition du bicyclopentène-1 yle et des anhydrides maléiques substitués, souvent difficiles à préparer :



Pour R = CH_3 le carbure obtenu est identique à celui préparé suivant la méthode de Levina (10 *a*) à partir de l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 méthyl-4 décahydro as-indacène ; les spectres infrarouges et les constantes sont en parfait accord.

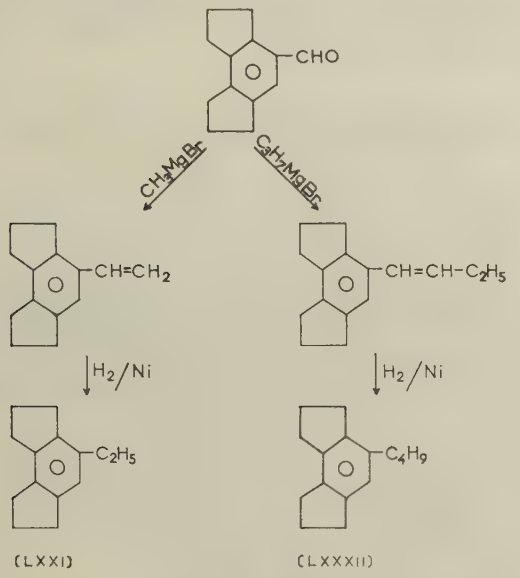
Pour que l'identification soit encore plus complète, nous avons préparé le méthyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LIX) par réduction selon Wolff-Kishner du formyl-4 décahydro as-indacène et déshydrogénation par le soufre du dérivé méthylé obtenu. Le spectre infrarouge et les constantes sont identiques à ceux des carbures obtenus précédemment.



Le rendement de cette dernière méthode est supérieur à celui obtenu par la méthode à P_2O_5 : 60 % calculé à partir du bicyclopentène-1 yle au lieu de 40 %.

L'éthyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LXXI) et le butyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (LXXII) sont préparés en faisant réagir soit le bromure de méthyl-magnésium, soit le bromure de propyl-magnésium sur le formyl-4 hexahydro as-indacène ; à la distillation on obtient non les alcools, mais les carbures de déshydratation de ces

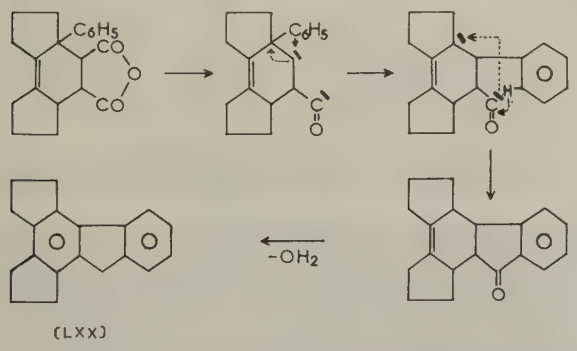
alcools, qui sont ensuite hydrogénés en présence de nickel de Raney.



(LXXI) (LXXXII)

Les spectres infrarouges et les constantes concordent encore parfaitement avec ceux des carbures obtenus par action de P_2O_5 sur les anhydrides des acides éthyl-3*a* ou butyl-3*a* dicarboxy-4,5 décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène.

Dans le cas où R = C_6H_5 il y a encore migration du radical, qui cette fois est suivie d'une cyclisation en bicyclopenta-1,2,3,4 fluorène (LXX). Cette constatation permet d'avancer le mécanisme d'une réaction qui se déroulerait en quatre étapes : élimination du carbonyle situé en position 4, migration du radical sur le carbone ainsi libéré, cyclisation en tétrahydrofluorènone et enfin déshydrogénation avec réduction de la fonction cétone.



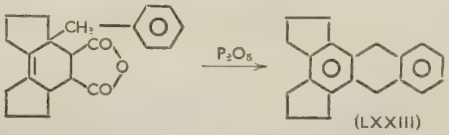
(LXX)

Le résultat est donc identique à celui décrit par Levina (10 *d*) ; en effet le deuxième intermédiaire possède une structure analogue au produit d'addition du bicyclopentène-1 yle et de l'acide cinnamique (XLI).

Pour préparer le phényl-4 hexahydro as-indacène nous avons essayé d'appliquer la méthode de Sen Gupta (11), mais l'action de l'oxyde de baryum sur le sel de sodium du dicarboxy-4,5 phényl-3*a* décahydro as-indacène a donné avec un très mauvais rendement un mélange d'hydrocarbures d'où nous n'avons rien pu extraire.

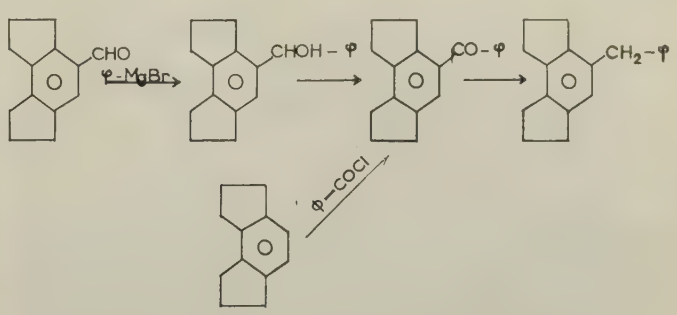
Rappelons que nous avons cependant décrit au chapitre premier de cette partie, la synthèse de ce carbure, par déshydrogénation du produit d'addition du bicyclopentène-1 yle et du propénylbenzène.

Enfin lorsque R = $CH_2-C_6H_5$ le résultat est moins net mais il semble bien que l'action de P_2O_5 se déroule suivant le mécanisme déjà décrit pour le radical phényle ; nous observons la cyclisation en bicyclopenta-1,2,3,4 dihydro-9,10 anthracène (LXXIII).



(LXXIII)

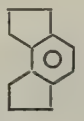
Nous avons cependant préparé le benzyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène par réduction selon Wolff-Kishner, du benzoyl-4 hexahydro as-indacène. Cette cétone est obtenue, soit par action du bromure de phényl-magnésium sur le formyl-4 hexahydro as-indacène et oxydation chromique de l'alcool résultant, selon la méthode décrite récemment par Brown et Garg (32), soit par action du chlorure de benzoyle sur l'hexahydro as-indacène en présence de chlorure d'aluminium. Cette dernière méthode est plus avantageuse puisque le rendement en cétone est de 38 % par rapport au bicyclopentène-1yle, contre 11 % suivant la première méthode.



En conclusion, les alkyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacènes peuvent être préparés assez facilement en utilisant soit le bicyclopentène-1 yle, soit les alkyl-2 bicyclopentène-1 yles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{12}H_{14}$).

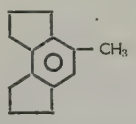


Dans un ballon de Claisen de 150 cm³ on place 25 g de dicarboxy-4,5 décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène et 15 g de P_2O_5. On chauffe progressivement jusqu'à 300° et recueille par distillation 11 g d'hexahydro as-indacène (Rdt=70 %). Les constantes de ce carbure sont les suivantes :

Eb_{755} = 252-253° ; F = 38,5°.

Littérature : Eb_{758} = 252-253° ; F = 39,5-40° ; Rdt = 38 % (10 *a*).

Méthyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{13}H_{16}$).



a) *Action de l'acide polyphosphorique sur l'anhydride du dicarboxy-4,5 méthyl-4 décahydro-1,2,3,3a,4,5,5a,6,7,8 as-indacène :*

Dans un ballon de Claisen de 100 cm³ on chauffe un mélange de 24,6 g (M/10) d'anhydride et 30 g d'acide polyphosphorique ; le dégagement gazeux commence à partir de 270°, puis la température

est portée progressivement jusqu'à 400°; une fraction de 16,3 g distille entre 260 et 280°. Après rectification sur sodium le carbure présente les constantes suivantes :

Eb_{12} = 135-136°; d_4^{19} = 1,006; n_D^{19} = 1,5550.

Littérature : Eb_{16} = 144-144,5°; d_{20} = 0,999; n_D^{20} = 1,5542 (10 *a*).

b) *Action de P_2O_5 sur l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 méthyl-3 a décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène :*

A partir de 24,6 g (M/10) d'anhydride et 14,2 g (M/10) de P_2O_5 on obtient 12 g de carbure (Rdt = 70 %). Après deux rectifications sur sodium le méthyl-4 hexahydro as-indacène présente les constantes suivantes :

Eb_{12} = 137-138,5°; $d_4^{14,5°}$ = 1,009; $n^{14,5°}$ = 1,5600.

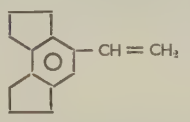
c) *Déshydrogénation du méthyl-4 décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène :*

Nous avons décrit cette préparation au chapitre précédent et rappelons seulement les constantes :

Eb_{12} = 138,5-139,5°; d_4^{15} = 1,006; n_D^{15} = 1,5587.

Les spectre infrarouges des méthyl-4 hexahydro as-indacènes résultants des différentes réactions ont été effectués et sont identiques.

Vinyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{14}H_{16}$).

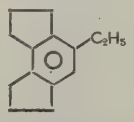


Dans un tricol de 500 cm³, équipé d'un système d'agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on a préparé une solution de bromure de méthyl-magnésium (M/4) dans 150 cm³ d'éther; 30 g de formyl-4 hexahydro as-indacène sont ajoutés à la solution refroidie dans la glace. Après 2 h de chauffage à reflux la combinaison magnésienne insoluble précipite. On détruit le complexe par 50 cm³ d'une solution sulfurique à 15 %, décante, extrait à l'éther (5 × 50 cm³), sèche sur carbonate de potasse. Après élimination de l'éther le résidu est distillé et donne une fraction principale de 18 g; l'indice élevé indique qu'il s'agit non de l'alcool attendu mais du carbure de déshydratation. Après rectification nous avons déterminé les constantes du vinyl-4 hexahydro as-indacène :

Eb_{11} = 155°; d_4^{16} = 1,027; n_D^{16} = 1,5847.

Analyse : Calc. % : C 91,30 H 8,69
Tr. : 89,50 9,35.

Éthyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{14}H_{18}$).



a) *Action de P_2O_5 sur l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 éthyl-3 a décahydro-1a,1,2,3,3a,4,5,6,7,8 as-indacène* (1er *isomère*) :

Le traitement de 26 g d'anhydride (M/10) par 14 g de P_2O_5 donne, après distillation 7 g de carbure (Rdt = 35 %).

Eb_{22} = 157-159°; n_D^{24} = 1,5558.

b) *Action de P_2O_5 sur l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 éthyl-3 a décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène* (2e isomère) :

L'opération analogue sur des quantités égales de produits permet de recueillir 14 g de distillat (Rdt = 70 %). Après trois rectifications sur sodium l'éthyl-4 hexahydro as-indacène présente les constantes suivantes :

Eb_{12} = 147-148°; $d_4^{11,5°}$ = 1,005; $n_D^{11,5°}$ = 1,5575.

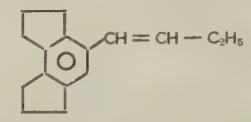
Analyse : Calc. % : C 90,32 H 9,67
Tr. : 89,65 10,0.

c) *Hydrogénation du vinyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène :*

19,8 g de vinyl-4 hexahydro as-indacène, 5 g de nickel de Raney et 100 cm³ d'éthanol sont placés dans une fiole de 500 cm³. Après 1 h 30 d'agitation en atmosphère d'hydrogène il a été fixé 1,850 l de gaz, soit 80 % de la quantité théorique; on filtre le nickel, chasse l'alcool puis distille sous pression réduite et recueille une fraction de 12, 7 g (Rdt = 63 %). Les constantes de l'éthyl-4 hexahydro as-indacène ont été déterminées après rectification sur sodium : Eb_{18}=154-155°; $d_4^{16,5°}$=0,994; $n^{16,5°}$=1,5552.

Les spectres infrarouges réalisés sur les fractions des trois préparations, sont identiques.

Buténynl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{16}H_{20}$).

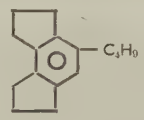


A une solution refroidie de bromure de propylmagnésium (M/4) dans 130 cm³ d'éther (préparée à partir de 6 g de magnésium et 30 g de bromure de propyle) contenue dans un ballon de 500 cm³, équipé d'un système d'agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on ajoute une solution de 27 g de formyl-4 hexahydro as-indacène dans 35 cm³ d'éther. Après 2 h de chauffage à reflux le complexe magnésien insoluble dans l'éther est détruit par 50 cm³ d'acide sulfurique à 15 %. On décante, extrait à l'éther et sèche sur CO_3K_2. Lorsque l'éther a été chassé la distillation du résidu fournit une fraction de 29,5 g d'un liquide assez visqueux constitué d'un mélange d'alcool et de carbure de déshydratation. Le buténynl-4 hexahydro as-indacène a été rectifié sur sulfate acide de potassium :

Eb_{11} = 178°; $d_4^{15,5°}$ = 1,000; $n_D^{15,5°}$ = 1,5762.

Analyse : Calc. % : C 90,57 H 9,43
Tr. : 89,35 9,45.

Butyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{16}H_{22}$).



a) *Action de P_2O_5 sur l'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 butyl-3 a décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène :*

Dans un ballon de Claisen de 150 cm³ on chauffe un mélange de 28,8 g (M/10) d'anhydride et 14,2 g (M/10) de P_2O_5. Lorsque le dégagement gazeux se termine le résidu est immédiatement distillé sous pression réduite et donne une fraction de 15 g; l'anhydride ayant pu distiller est éliminé par ébullition, pendant 30 mn, avec une solution de soude à 10 %; on extrait à l'éther, sèche sur Cl_2Ca et distille. Après rectification le carbure présente les constantes suivantes :

Eb_{15} = 174-176°; d_4^{19} = 0,979; n_D^{19} = 1,5435.

b) *Hydrogénation du buténynl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène :*

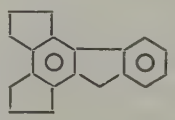
25 g de buténynl-4 hexahydro as-indacène, 5 g de nickel de Raney et 100 cm³ d'alcool absolu sont placés dans un autoclave de 500 cm³. Au bout de 7 h d'agitation une diminution de pression de 8 kg/cm² est observée (pression initiale 45 kg/cm²). On filtre le nickel, chasse l'alcool, distille le carbure, rectifie sur sodium et recueille une fraction de 16,2 g :

Eb_{17} = 177-178,5°; $d_4^{17,5°}$ = 0,974; $n_D^{17,5°}$ = 1,5410.

Analyse : Calc. % : C 89,72 H 10,28
Tr. : 89,05 10,5.

Les butyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacènes préparés par ces deux voies présentent des spectres infrarouges identiques.

Bicyclopenta-1,2,3,4, fluorène ($C_{13}H_{18}$).



Dans un Claisen de 150 cm³ on chauffe 36 g d'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 phényl-3 *a* décahydro-1,2,3,3 *a*,4,5,5 *a*,6,7,8 as-indacène et 14,2 g de P_2O_5. Lorsque le dégagement gazeux a

cessé la distillation sous pression réduite permet d'isoler une fraction de 14,5 g, Eb_{19} = 190-270°.

Après rectification, la fraction Eb_{20}=230-270° (7 g) cristallise; le point de fusion est de 135,5° (benzène-éther de pétrole), Rdt=25 %.

Picrate : F = 173°.

Littérature : F = 135-136°; picrate F = 176-176,5° (10 *d*).

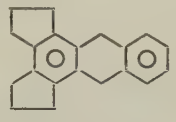
Action de la baryte sur le sel de sodium du dicarboxy-4,5 phényl-3 a décahydro-1,2,3,3 a,4,5,5 a,6,7,8 as-indacène.

Dans un ballon de Claisen de 250 cm³ on chauffe sous pression réduite un mélange de 45 g de dérivé sodé (obtenu à partir de 35 g d'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 phényl-3 *a*, décahydro-1, 2,3,3 *a*,4,5,5 *a*,6,7,8 as-indacène) et 20 g de baryte anhydre. Après 2 h de chauffage à une température voisine de 500° on recueille 12 g de distillat, qui rectifié donne trois fractions :

2,7 g bouillant entre 95 et 155°, sous 10 mm. — 3,7 g entre 155 et 173°. — 2,2 g entre 173 et 200°.

Les indices de réfraction ont été déterminés à 16° : 1,5772, 1,5918, et 1,5980. Le phényl-3 *a* décahydro-1,2,3,3 *a*,4,5,5 *a*,6,7,8 as-indacène n'a pas été identifié.

Bicyclopenta-1,2,3,4 dihydro-9,10 anthracène ($C_{20}H_{20}$).



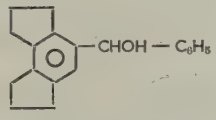
Après action de 20 g de P_2O_5 sur 35 g d'anhydride de l'acide dicarboxy-4,5 benzyl-3*a* décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène, on obtient une fraction de 16 g. Après rectification la fraction de 9 g, Eb_{19} = 250-290° est traitée à ébullition pendant 1 h 30 mn par une solution de soude à 10 %. On extrait à l'éther, sèche sur Cl_2Ca, élimine le solvant et distille le résidu visqueux : on obtient un liquide trouble presque vitreux, Eb_{13} = 240-260° (5 g).

Analyse Calc. % : C 92,30 H 7,70
Tr. : 92,75 7,5.

Picrate ($C_{26}H_{23}N_3O_7$) : F = 188,5° (éthanol).

Analyse Calc. % : C 63,80 H 4,70 N 8,59
Tr. : 65,0 4,95 8,15.

Phényl hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacényl carbinol ($C_{19}H_{20}O$).



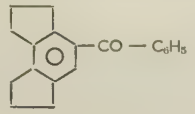
A une solution refroidie de bromure de phénylmagnésium dans 175 cm³ d'éther (obtenue à partir de 10 g de magnésium et 40 g de bromobenzène) on ajoute, en agitant, une solution de 26 g de formyl-4 hexahydro as-indacène dans 40 cm³ d'éther. Après 2 h de reflux le complexe magnésien est détruit par 60 cm³ d'acide sulfurique à 15 %. On décante, extrait la couche aqueuse à l'éther, sèche les couches éthérées sur CO_3K_2 et chasse l'éther. Au refroidissement l'alcool attendu cristallise; la recristallisation dans le méthanol donne 28,5 g d'alcool (Rdt = 77 %). Un échantillon très pur a été préparé pour l'analyse après plusieurs recristallisations : F = 96,5°.

Analyse : Calc. % : C 86,28 H 7,62
Tr. : 86,20 7,7.

Phényluréthane ($C_{26}H_{20}NO_2$) : F = 188,5° (tétrachlorure de carbone).

Analyse : Calc. % : C 81,46 H 6,53 N 3,65
Tr. : 80,15 6,8 3,65.

Phényl hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacényl cétone ($C_{19}H_{18}O$)



a) *Oxydation du phényl hexahydro as-indacényl carbinol :*

L'oxydation chromique dans l'acide acétique, selon la technique de Vavon, Dulou et Lozac'h (66) donne un très mauvais rendement; nous avons alors utilisé la méthode de Brown et Garg (32) qui utilise l'éther comme solvant. L'oxydation a été réalisée sur 28 g d'alcool par 13 g de bichromate de potassium et 8,3 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après 2 h 30 d'agitation on extrait à l'éther, sèche sur CO_3K_2, élimine le solvant et distille le résidu visqueux; on recueille une fraction principale de 15 g (Rdt = 57 %), $n_D^{18,5°}$ = 1,6153.

Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ = 1 650 cm⁻¹, ν_{φ}=3 030, 1 600, 1 590 et 1 570 cm⁻¹.

Le rendement à partir du bicyclopentène-1 yle n'est que de 11 %.

b) *Réaction de Friedel et Crafts entre l'hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène et le chlorure de benzoyle :*

Dans un erlen meyer de 500 cm³, posé sur un agitateur magnétique chauffant et fermé par un bouchon supportant un réfrigérant et une ampoule à brome, on place 15,8 g d'hexahydro-as-indacène (M/10), 15 g de chlorure d'aluminium et 43 cm³ de sulfure de carbone. Par l'ampoule on additionne goutte à goutte en 30 mn, 14 g (M/10) de chlorure de benzoyle; une faible réaction exothermique se manifeste avec dégagement d'acide chlorhydrique que l'on fait barboter dans une solution de soude. Après 4 h de chauffage à reflux et agitation, on verse le contenu de l'erlen dans un bécher contenant 250 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/3 et 100 g de glace. La couche organique est décantée et la couche aqueuse extraite à l'éther. Après séchage des parties éthérées sur sulfate de soude, élimination du solvant et distillation du résidu visqueux on obtient une fraction de 17,5 g, Eb_{12} = 235-240° (Rdt = 67 %). Le rendement calculé à partir du bicyclopentène-1 yle est de 38 %.

Après rectification les constantes de la phényl hexahydro as-indacényl cétone ont été déterminées :

Eb_{14} = 240-242°; $d_4^{17,5°}$ = 1,125; $n_D^{17,5°}$ = 1,6175.

Analyse : Calc. % : C 87,02 H 6,87
Tr. : 86,9 6,9.

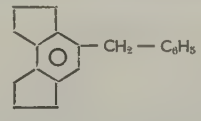
Dinitro-2,4 phénylhydrazone ($C_{25}H_{22}N_4O_4$).
Poudre orangée, F = 250,5° (éthanol).

Analyse : Calc. % : C 67,87 H 4,98 N 12,66
Tr. : 67,5 4,9 12,65.

Oxime ($C_{19}H_{19}NO$). F = 135°.

Analyse : Calc. % : C 82,31 H 6,85 N 5,05
Tr. : 81,30 6,80 4,75.

Benzyl-4 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($C_{19}H_{20}$).



Nous avons effectué la réduction selon la méthode décrite par Vogel (52) entre 20 g de phényl hexahydro as-indacényl cétone, 6 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 95 % et 8 g de potasse dans 60 cm³ de diéthylène glycol. Après 10 h de chauffage à reflux et élimination de l'eau au fur et à mesure de sa formation, on acidifie, filtre l'hydrazone n'ayant pas été décomposée, extrait à l'éther et sèche sur Cl_2Ca. Par distillation on isole 16 g de carbure (Rdt = 80 %) dont les constantes ont été déterminées après une rectification : Eb_{13} = 214°; d_4^{18} = 1,062; n_D^{18} = 1,5972.

Analyse : Calc. % : C 91,93 H 8,07
Tr. : 91,45 8 1.

CONCLUSION

Dans cette étude sur les dérivés indacèniques nous avons mis au point de nouvelles méthodes de préparation et éclairci certains mécanismes de réaction.

1. — Les agents réducteurs : borohydrure de potassium et organomagnésiens qui, de préférence, agissent sur la fonction cétone, de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone (cétone α-éthylénique), ne sont pas sans action, parfois même de façon notable, sur le *système conjugué* en donnant des alcool et cétones saturés.

2. — Le cyclopentylidène-2 cyclopentanol et les cyclopentylidène-2 alkyl-1 cyclopentanols sont des alcools facilement déshydratables; les derniers se déshydratent même spontanément. La déshydratation s'opère avec *transposition allylique* et permet de préparer le bicyclopentène-1 yle et les alkyl (et aryl)-2 bicyclopentène-1 yles.

3. — Dans la synthèse diénique effectuée entre les alkyl-2 bicyclopentène-1 yles ou les aryl-2 bicyclopentène-1 yles et l'anhydride maléique nous avons noté la *migration partielle de la double liaison*, ce qui conduit à des mélanges de deux isomères difficilement séparables. Le remplacement de l'anhydride maléique par les dérivés acryliques permet de constater, en accord avec les hypothèses déjà avancées, que le radical du philodiène se place *exclusivement en « ortho »* du radical « alkyl ».

4. — L'aromatisation des décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacènes en hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacènes peut se faire soit par action du soufre sur ces dérivés substitués en 4; soit, grâce à la migration du radical, par action de P_2O_5 sur les anhydrides des acides dicarboxy-4,5 alkyl-3*a* décahydro-1,2,3,3*a*,4,5,5*a*,6,7,8 as-indacène. Cette *migration radicalaire* n'avait encore jamais été constatée dans cette série.

Ces résultats montrent le grand intérêt du bicyclopentène-1 yle et de ses homologues dans la préparation de dérivés décahydro-1,2,3,3 *a*,4,5,5 *a*,6,7,8 as-indacèniques et hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacèniques. Notre travail ouvre la voie à la préparation et à l'étude de dérivés plus nombreux de ces séries. Pourquoi, en particulier, l'utilisation de la synthèse diénique avec l'éthylène ne pourrait-elle pas nous permettre d'envisager un jour la synthèse totale de l'as-indacène?

Bibliographie.

(1) R. D. Brown, *J. chem. Soc.*, 1951, p. 2391-2394.

(2) *a*) J. I. Fernandez-Alonso et J. L. Santos-Lucas, *Anale real soc. Espan. Fis. y Quim.*, 1954, **50** B, 143-145; — *b*) J. I. Fernandez-Alonso et R. Domingo, *Selecta Chimica*, 1958, **17**, 13-34.

(3) *a*) K. Fleisher, *Ann. der Chem.*, 1921, **422**, 231-265; — *b*) K. Fleisher et F. Siefert, *Ibid*, p. 272-317.

(4) H. Rapoport et G. Smolinsky, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 1171-1180.

(5) O. Wallach, *Ber. chem. Gesells.*, 1897, **30**, 1094.

(6) R. Mayer, *Ibid.*, 1956, **89**, 1443-1454.

(7) P. S. Pinkney et C. S. Marvel, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2669-2672.

(8) R. T. Arnold et E. Rondestvedt, *Ibid.*, 1946, **68**, 2176-2178.

(9) D. S. Greidinger et D. Ginsburg, *J. org. Chem.*, 1957, **22**, 1406-1410.

(10) *a*) V. R. Skvarchenko, R. Ya. Levina et O. Yu. Okhlobystin, *Dokl. Akad. Nauk.*, 1954, **99**, 789-792; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 5414; — *b*) R. Ya. Levina, Yu. S. Shabarov et L. A. Chervoneva, *Zh. obshch. Kim.*, 1956, **26**, 2852-2855; *Chem. Abstr.*, 1957, **51**, 8112; — *c*) V. R. Skvarchenko, R. Ya. Levina et L. A. Chervoneva *Vestnik Moskow. Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. Khim.*, 1957, **12**, 177-180; *Chem. Abstr.*, 1959, **53**, 316; — *d*) R. Ya. Levina, V. R. Skvarchenko, L. A. Chervoneva, L. Pedorchuk et T. T. Vasil'eva, *Dokl. Akad. Nauk.*, 1958, **118**, 938-941; *Chem. Abstr.*, 1958, **52**, 12818; — *e*) V. R. Skvarchenko, L. A. Chervoneva, I. S. Pastukhova et R. Ya. Levina, *Zh. obshch. Khim.*, 1959, **29**, 2174-2178, *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 10974; — *f*) V. R. Skvarchenko, L. A. Chervoneva, V. A. Puchnova et R. Ya. Levina, *Ibid.*, 1960, **30**, 54-59; *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 21017.

(11) S. C. Sen Gupta et A. Bhattacharjee, *J. indian chem Soc.*, 1954, **31**, 897-903; *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 281.

(12) E. de Barry-Barnett et C. A. Lawrence, *J. chem. Soc.*, 1935, p. 1104-1107.

(13) N. D. Zelinsky et N. I. Shuikin, *Ber. chem. Gesells.*, 1929, **62** B, 2180.

(14) R. Ya. Levina, V. R. Skvarchenko et O. Yu. Okhlobystin, *Zh. obshch. Khim.*, 1955, **25**, 1466-1469; *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 4797.

(15) O. Wallach et W. Ost, *Ann. der Chem.*, 1912, **389**, 169-184.

(16) W. Huckel, M. Maier, E. Jordan et W. Seeger, *Ann. der Chem.*, 1958, **616**, 46-81.

(17) J. Mleziva, *Chem. Listy.*, 1954, **48**, 569-574; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 4538.

(18) H. Christol, M. Mousseron et R. Salle, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 563.

(19) O. Edgar et D. H. Johnson, *J. chem. Soc.*, 1958, pp. 3925-3944.

(20) N. D. Zelinsky et N. I. Shuikin, *J. Rus. phys. chem. Soc.*, 1930, **62**, 1343-1354; *Chem. Abstr.*, 1931, **25**, 2420.

(21) J. Wislicenus et W. Hentzschel, *Ann. der Chem.*, **275**, 322-340.

(22) M. Lamant et G. Le Guillanton, *C. R.*, 1960, **250**, 362, 364.

(23) J. W. Chaikin et W. G. Brown, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 122.

(24) R. Huls et Y. Simon, *Bull. Soc. roy. sci. Liège.*, 1956, **25**, 89-92.

(25) R. Delaby, Chabrier et Danton, *C. R.*, 1953, **237**, 66-68.

(26) E. P. Oliveto, C. Gerold et E. B. Hershberg, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 6111.

(27) R. C. Morris et A. V. Snider, U.S.P. 2 564 405, 14 août 1951, *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 3062.

(28) M. Qudrat-i-Khuda et A. K. Ray, *J. indian chem. Soc.*, 1939, **16**, 525-531; *Chem. Abstr.*, 1940, **34**, 2338.

(29) M. Mousseron, R. Jacquier et H. Christol, *Bull. Soc. chim* , 1957, pp 346-356.

(30) O. Riobe, M. Lamant et G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p 1954-1957.

(31) E. D. Venus-Danilova, *J. gen. Chem.* (URSS), 1936, **6**, 917-921; *Chem. Abstr.*, 1937, **31**, 665.

(32) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 2952.

(33) M. Godchot et F. Taboury, *Bull. Soc. chim.*, 1912, (4) XI, 92.

(34) W. Huckel, A. Gross et W. Doll, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1938, **57**, 555-561; *Chem. Abstr.*, 1938, **32**, 6628.

(35) M. B. Turova-Pollak, I. E. Sosnina et E. G. Treshchova, *Zh. obshch. Khim.*, 1953, **23**, 1111-1116; *Chem. Abstr.*, 1953, **47**, 12207.

(36) M. Cordon, J. D. Knight et D. J. Cram, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 1643-1646.

(37) J. Colonge, *Bull. Soc. chim.*, 1935, (5), (2), 754-761.

(38) R. B. Turner et R. H. Garner, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 253.

(39) A. C. Cope, D. Ambros, E. Ciganek, C. F. Howell et Z. Jacura, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 3153-3154.

(40) G. Chiurdoglu et Y. Ripens, *Bull. Soc. chim. belge*, 1958, **67**, 185-190; *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 5506.

(41) W. J. Bailey et W. F. Hale, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 651.

(42) *a*) H. C. Brown, J. H. Brewster et H. Schechter, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 467; — *b*) R. Fleck. *J. org. Chem.*, 1957, **22**, 439. — *c*) H. C. Brown, *ibid.*

(43) Bream, Eaton et Henbest, *J. chem. Soc.*, 1957, p. 1977.

(44) J. M. Conia et C. Nevot, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 493.

(45) *a*) G. Chavanne et P. Becker, *Bull. Soc. chim. belge.*, 1927, **36**, 591-609; — *b*) A. F. Plate et A. A. Mel'nikov, *Zh. obshch. Khim.*, 1959, **29**, 1064-1072; *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 1347; — *c*) H. Christol, M. Mousseron et F. Plenat, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 543.

(46) M. Brini et A. Deluzarche, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 1188.

(47) M. Mousseron-Canet, M. Mousseron et J. Boch, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 597.

(48) C. Cherrier, *C. R.*, 1947, **225**, 997-999.

(49) Kharasch et Reinmuth, *Grignard reactions of non metallic subtances*, New-York, Prentice Hall, 1954.

(50) *a*) R. Ya. Levina, Yu. S. Shabarov et M. G. Kuz'min, *Dokl. Akad. Nauk.*, 1959, **127**, 111-114; *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 559; — *b*) Yu. S. Shabarov, M. G. Kuz'Min et R. Ya. Levina, *Zh. obshch. Khim.*, 1960, **30**, 2473-2480; *Chem. Abstr.*, 1961, **55**, 12413.

(51) Huang-Minlon, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 2487.

(52) A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, London, Longmans-Green, 3e édition, 1957. p. 516.

(53) F. Bergmann et H. E. Escinazi, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 1405-1411.

(54) J. G. Martin et R. K. Hill, *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 537-562.

(55) R. Kuhn et T. Wagner-Jauregg, *Ber. chem., Gessels*, 1930, **63** B, 2662.

(56) *a*) I. N. Nazarov, A. I. Kuznetsova et N. V. Kuznetsov, *Zh. obshch. Khim.*, 1955, **25**, 88-108; *J. gen. Chem.*, (URSS), 1955, **25**, 75-90; *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 1623; — *b*) I. N. Nazarov, Yu. A. Titov et A. I. Kuznetsova, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk.*, 1959, pp. 1595-1604 *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 8714.

(57) *a*) I. N. Nazarov, Yu. A. Titov et A. I. Kuznetsova, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk.*, 1959, pp. 1270-1279 et 1412-1420; *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 1409 et 1410; — *b*) *Ibid*, 1960, pp. 879-886; *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 24523; — *c*) Yu. A. Titov et A. I. Kuznetsova, *Ibid.*, 1960, pp. 1810-1814 et 1815-1819; *Chem. Abstr.*, 1961, **55**, 15408.

(58) *a*) I. N. Nazarov et M. V. Mavrov, *Zh. obshch. Khim.* 1958, **28**, 3061-3071; *Chem. Abstr.*, 1959, **53**, 10069; — *b*) *Ibid.* 1959, **29**, 1158-1168 et 1169-1176; *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 4353.

(59) P. A. Plattner, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, New-York, Interscience, 1948, pp. 21-59.

(60) E. A. Mistryukov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk.*, 1961, pp. 1512-1513; *Chem. Abstr.*, 1962, **56**, 400.

(61) D. T. Mowry et A. G. Rossow, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 926-928.

(62) M. E. Bailey et E. D. Amstutz, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 3828.

(63) *a*) E. Bergmann, *Bull. Soc. chim.*, 1948, D 19-34; — *b*) L. M. Jackman, *Advances in organic chemistry*, New-York, Interscience, 1960, **2**, 329-366.

(64) C. Weizmann, E. Bergmann et T. Berlin, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 1331.

(65) *a*) H. J. Backer, J. Strating et L. H. H. Huisman, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 761-771; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 8605; — *b*) H. J. Backer et L. H. H. Huisman, *Ibid.*, 1941, **60**, 557-568; *Chem. Abstr.*, 1943, **37**, 5982.

(66) G. Vavon, R. Dulou et N. Lozac'h, *Manipulations de chimie organique*. Paris, Masson et Cie, 1946, p. 150.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Polarographie des substances organiques en milieu non aqueux.* »

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 15 avril 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN ROCHE

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1962).